

Практикум по общей химии

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА



П Е Р И О Д И Ч Е С К А Я С И С Т Е М А

Периоды	Ряды	г р у п п ы				
		I	II	III	IV	V
1	I	(H)				
2	II	3 Li 6,941 Литий	4 Be 9,01218 Бериллий	5 B 10,81 Бор	6 C 12,011 Углерод	7 N 14,0067 Азот
3	III	11 Na 22,98977 Натрий	12 Mg 24,305 Магний	13 Al 26,98154 Алюминий	14 Si 28,086 Кремний	15 P 30,97376 Фосфор
4	IV	19 K 39,098 Калий	20 Ca 40,08 Кальций	21 Sc 44,9559 Скандий	22 Ti 47,90 Титан	23 V 50,9414 Ванадий
	V	29 Cu 63,546 Медь	30 Zn 65,38 Цинк	31 Ga 69,72 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,9216 Мышьяк
5	VI	37 Rb 85,4678 Рубидий	38 Sr 87,62 Стронций	39 Y 88,9059 Иттрий	40 Zr 91,22 Цирконий	41 Nb 92,9064 Ниобий
	VII	47 Ag 107,868 Серебро	48 Cd 112,40 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,69 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма
6	VIII	55 Cs 132,9054 Цезий	56 Ba 137,34 Барий	57 La* 138,9055 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,9479 Тантал
	IX	79 Au 196,9665 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,37 Таллий	82 Pb 207,2 Свинец	83 Bi 208,9804 Висмут
7	X	87 Fr [223] Франций	88 Ra 226,0254 Радий	89 Ac** [227] Актиний	104 Ku [261] Курчатовий	105 (Ns) (Нильсборий)
* Л А Н Т А Н О И Д ы						
58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,9077 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [145] Прометий	62 Sm 150,4 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний
** А Н Т И Н О И Д ы						
90 Th 232,0381 Торий	91 Pa 231,0359 Протактиний	92 U 238,029 Уран	93 Np 237,0482 Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий

Э Л Е М Е Н Т О В Д . И . М Е Н Д Е Л Е Е В А

г р у п п ы					Ряды	Периоды
VI	VII	VIII				
	1 H 1,0079 Водород	2 He 4,00260 Гелий			I	1
8 O 15,9994 Кислород	9 F 18,99840 Фтор	10 Ne 20,179 Неон			II	2
16 S 32,06 Сера	17 Cl 35,453 Хлор	18 Ar 39,948 Аргон			III	3
24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,9380 Марганец	26 Fe 55,847 Железо	27 Co 58,9332 Кобальт	28 Ni 58,70 Никель	IV	4
34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,904 Бром	36 Kr 83,80 Криптон			V	
42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc 98,9062 Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,9055 Родий	46 Pd 106,4 Палладий	VI	5
52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,9045 Йод	54 Xe 131,30 Ксенон			VII	
74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,207 Рений	76 Os 190,2 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,09 Платина	VIII	6
84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат	86 Rn [222] Радон			IX	

В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов. Названия и символы элементов, приведенные в круглых скобках, не являются общепринятыми. Точность последней значащей цифры ± 1 или ± 3 , если она выделена мелким шрифтом.

65 Tb 158,9254 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,9304 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,9342 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,97 Лютеций
97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [254] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделевий	102 (No) [255] (Нобелий)	103 (Lr) [256] (Лоуренсий)

Практикум по общей химии

**ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ**

**ПОД РЕДАКЦИЕЙ
ПРОФЕССОРА Е. М. СОКОЛОВСКОЙ
И ДОЦЕНТА О. С. ЗАЙЦЕВА**

Допущено Министерством высшего и
среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов нехимических специальностей вузов



**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1981**

Рецензенты:

кафедра общей и неорганической химии
Московского института стали и сплавов
(зав. кафедрой Г. М. Курдюмов)

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Заведующая редакцией *Н. М. Глазкова*
Редактор *Л. Н. Лукиных*
Художник *И. С. Клейнард*
Художественный редактор *М. Ф. Евстафьева*
Технический редактор *Т. Е. Светличная*
Корректоры *Н. В. Тютиня, Л. А. Кузнецова,*
Т. С. Милякова

ИБ № 1055

Тематический план 1981 г. № 135

Сдано в набор 21.10.80. Подписано к печати 10.08.81. Л-97214 Формат 70×100¹/₁₆ Бумага
тип. № 2. Гарнитура Литературная. Высокая печать Усл. печ. л. 32,5 Уч.-изд. л. 31.10
Тираж 16000 экз. Заказ 511 Цена 1 р. 60 к. Изд. № 1207

Издательство Московского университета. 103009 Москва, ул. Герцена, 5/7.

Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

Практикум по общей химии. Под ред. Е. М. Соколовской,
О. С. Зайцева, 3-е изд. М., Изд-во Моск. ун-та, 1981. 400 с. с ил.
Библиография.

Учебное пособие (1-е изд. вышло в 1966 г., 2-е изд.—в 1973 г.) по общей химии составлено из экспериментальных заданий, предлагаемых студентам нехимических специальностей Московского университета. Цель практикума — в короткий срок научить студента не только элементарным приемам экспериментальной работы, но и основным принципам подхода к изучаемым явлениям. Первая половина заданий посвящена основным понятиям химии и общим закономерностям химических реакций, вторая — химии элементов и качественному анализу. Предлагаемая методика экспериментальных работ способствует повышению активности студента, а также развитию интереса к физико-химическим методам исследования.

П $\frac{20502-094}{077(02)-81}$ 135—81 1802000000

© Издательство Московского университета, 1981 г.

Настоящее третье издание практикума по общей химии является результатом многолетней работы кафедры общей химии химического факультета Московского университета по совершенствованию процесса преподавания курса общей химии. При написании практикума авторы пытались усилить творческий характер выполнения студентом лабораторных заданий. Необходимость этой работы диктуется спецификой преподавания общей химии студентам нехимических специальностей, требующей в сравнительно короткий срок (один семестр) научить студентов основным приемам подготовки к эксперименту, проведения эксперимента и его объяснения. Создавая практикум, авторы ставили и такие цели, как научить студента пользоваться некоторыми лабораторными приборами (термостат, рН-метр, потенциометр, калориметр, хроматограф и т. д.) и ознакомить студента с элементарными приемами обработки результатов эксперимента. Авторы считают, что более широкое введение количественных задач с исследовательским уклоном позволит заинтересовать студента химической наукой и приведет к глубокому использованию химии в будущей работе.

Практикум содержит 47 лабораторных заданий. Многие задания оригинальны по постановке и рассчитаны на получение количественных результатов. Некоторые из задач могут быть использованы как факультативные. Новые работы посвящены методам очистки веществ ионитами и зонной плавкой, определению термодинамических характеристик процесса растворения бензойной кислоты и процесса восстановления ионов меди цинком, определению координационного числа методами криоскопии и титрования, кинетике окислительно-восстановительных реакций и изучению поверхностно-активных веществ. Заново написано задание по определению тепловых эффектов. В новом издании практикума лабораторным заданиям предпослано введение, где рассказывается о научном эксперименте и его роли в познании, и глава о работе с экспериментальными данными, в которой идет речь о записи результатов, вычислениях, ошибках эксперимента, выражении результатов в виде графиков и формул и о написании отчета. Остальные задания практикума подверглись значительной переработке. В приложении появился ряд новых таблиц.

Авторы обобщили свой многолетний опыт преподавания общей химии студентам нехимических специальностей МГУ и с удовлетворением отмечают повышение инициативы студентов при работе в лаборатории и более высокий уровень знаний. Введение новых задач проходило параллельно с глубокой перестройкой лекционных курсов на основе современных представлений теории строения вещества, химической кинетики и термодинамики. Практикум был проверен в течение последних лет на занятиях со студентами и слушателями факультета повышения квалификации МГУ.

Практикум был создан авторским коллективом преподавателей кафедры общей химии химического факультета в составе: профессоров Г. Д. Вовченко и Е. М. Соколовской, доцентов Т. И. Булгаковой, Т. М. Гришиной, О. С. Зайцева, В. В. Куприной, М. Е. Левиной, Л. А. Пантелеймонова, А. И. Плетюшкиной, М. В. Раевской, А. А. Сутягиной, В. А. Трошкиной, ст. преподавателя И. И. Кузьмина, ст. научных сотрудников В. Н. Пятницкого, А. Д. Семеновой, В. А. Холлер, ст. инженера Л. М. Новожиной. Авторы благодарят коллектив практикума общей химии за внедрение лабораторных работ и помощь при подготовке рукописи к изданию.

НАУЧНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО РОЛЬ В ПОЗНАНИИ

Уважаемые студенты!

Сейчас вы приступаете к новой форме приобретения знаний — самостоятельному их получению при помощи выполнения эксперимента.

Цель вашей работы состоит не в том, чтобы записать результаты наблюдений или числовые данные эксперимента и показать их преподавателю для оценки работы. Цель лабораторных работ — научиться элементарным приемам научной работы и способам объяснения наблюдаемых явлений и выведенных закономерностей для получения неизвестных еще вам, но уже известных науке знаний, с тем чтобы в последующей своей деятельности вы могли получать новые научные знания.

Наука — это такая сфера человеческой деятельности, функцией которой является получение объективных знаний о действительности. Понятие «наука» включает в себя как деятельность по созданию нового знания, так и результат этой деятельности — систему полученных знаний. Несмотря на то что имеется множество различных путей получения новых знаний, они характеризуются рядом общих признаков.

Исходные знания о мире даются человеку в ощущениях, восприятиях, представлениях, которые необходимо объяснить. Одним из способов объяснения фактов, наблюдений или опытных данных является *гипотеза*, т. е. предположительное суждение о закономерной связи явлений.

Любая научная гипотеза начинается с познавательного вопроса, который выражает потребность познания и возникает, когда для ответа на него уже имеются некоторые данные — факты, теории, гипотезы. В результате выдвигается новая гипотеза.

Чтобы быть научной, гипотеза должна удовлетворять следующим требованиям:

1. Следствия из научной гипотезы должны поддаваться проверке и соответствовать результатам наблюдений и экспериментов.

2. Гипотеза должна обладать достаточной общностью и предсказательной силой. Она должна объяснять не только явления, из рассмотрения которых она возникла, но и связанные с ними явления. Гипотеза должна быть способной предсказывать неизвестные явления и в некоторой степени их объяснять.

3. Гипотеза не должна быть логически противоречивой.

Проверка любого предположения или гипотезы осуществляется двумя научными методами — наблюдением и экспериментом. Научным наблюдением называется изучение явлений в естественных условиях при сохранении всего многообразия связей с другими явлениями. Среди множества связей есть связи существенные, оказывающие наиболее сильное влияние на явление, и второстепенные. В начале изуче-

ния явления стараются выделить существенные связи и определить характер их влияния на изучаемое явление.

Впервые человек обращает внимание на какое-либо явление или предмет в процессе наблюдения. Научное наблюдение представляет целенаправленное и организованное восприятие предметов и явлений окружающего мира. Поскольку данные наблюдений получаются отдельными лицами, они должны быть освобождены от субъективных впечатлений, так как науку интересуют прежде всего объективные факты, которые допускают проверку.

Эксперимент — это метод познания, при помощи которого в контролируемых и управляемых условиях исследуются явления действительности. От наблюдения эксперимент отличается активным оперированием с изучаемым объектом. Наиболее часто в человеческой практике эксперимент осуществляется на основе теории, определяющей его постановку и интерпретацию его результатов, но нередко главная задача эксперимента состоит в проверке гипотез и предсказаний теории.

Наиболее характерная черта и специфическая особенность всякого эксперимента выражается в контролируемом изменении явлений объективной действительности (либо с целью познания, либо с целью обучения).

Отличие наблюдения от эксперимента состоит в том, что оно осуществляется без изменения изучаемых предметов и вмешательства в процесс протекания явления. Характерная особенность эксперимента заключается в том, что в нем имеет место активное воздействие на изучаемые явления и процессы.

По методу и результатам исследования все эксперименты можно разделить на качественные и количественные.

Качественный эксперимент предпринимается, чтобы выявить действие различных факторов на исследуемый процесс без установления точной количественной зависимости между ними.

Количественный эксперимент строится с таким расчетом, чтобы обеспечить точные измерения факторов, влияющих на поведение объекта или ход процесса. Проведение такого эксперимента требует использования измерительной аппаратуры, а результаты измерений нуждаются в математической обработке.

Всякий эксперимент начинается с проблемы, которая требует решения. После точной формулировки проблемы необходимо выделить факторы, которые существенно влияют на эксперимент, и факторы, которые можно не принимать во внимание. Так, при изучении скоростей химических реакций концентрации реагирующих веществ и температура — существенные факторы. Давление — существенный фактор для газовых реакций и малосущественный для реакций в жидкой фазе.

В течение всей истории эксперимента использовалась методология однофакторного эксперимента. Предполагалось, что исследователь может с любой степенью точности стабилизировать все независимые (факторы) своей системы. Затем, поочередно варьируя некоторые из них, он устанавливает интересующие его зависимости. Предположим, что изучаемое явление зависит от некоторого числа существенных факторов. Чтобы установить роль каждого из факторов и их взаимосвязь друг с другом, следует выбрать сначала два каких-либо фактора. Сохраняя все другие существенные факторы постоянными, изменяем один из факторов и изучаем, как ведет себя другой фактор. Таким

же способом проверяется зависимость между другими факторами. В результате экспериментально устанавливается зависимость, которая характеризует отношение между исследуемыми свойствами явления. После обработки данных эксперимента эти зависимости представляют-ся в виде формулы или уравнения.

При выполнении лабораторных работ вы не раз обратите внимание на такой метод эксперимента. В большинстве опытов давление постоянно. Во многих опытах необходимо поддерживать постоянную температуру. В эксперименте по изучению скорости химической реакции при постоянной температуре и постоянной концентрации одного из компонентов исследуется влияние изменения концентрации другого компонента на скорость реакции. При изучении зависимости скорости разложения тиосерной кислоты от концентрации при постоянной температуре изменяется концентрация только одного из веществ при сохранении постоянной концентрации другого. При изучении зависимости скорости от температуры изменяется температура при неизменных исходных концентрациях. При изучении процессов в растворах электролитов для поддержания постоянной концентрации ионов водорода используют буферные растворы. Если в растворе при прохождении какой-либо реакции изменяется концентрация ионов, то процесс необходимо проводить при постоянной ионной силе раствора.

Теперь научились изучать системы, в которых нельзя выделить отдельные явления и нельзя разграничить действие переменных различной физической природы. Такие системы называются большими системами, поскольку при их изучении необходимо учитывать действие очень многих разнородных факторов, влияющих на различные по своей природе, но тесно взаимодействующие друг с другом процессы.

Полученные экспериментальные факты и данные и результаты наблюдений необходимо объяснить. Решение любой научной проблемы включает выдвижение предположений или более или менее обоснованных гипотез. Гипотеза пытается дать объяснение старым и новым фактам и предсказать неизвестные.

Неоднократно и в различных условиях, наблюдая явление и ставя различные эксперименты, исследователь сопоставляет ранее известные факты с новыми, ищет повторяющиеся признаки явлений, выделяет из них главные. Этот процесс познания называется обобщением. В процессе обобщения исследователь создает гипотезу, объясняющую изучаемое явление.

В гипотезе связываются отдельные результаты наблюдений и эксперимента как между собой, так и с ранее известными фактами, и между ними устанавливаются определенные соотношения (в естественных науках — преимущественно количественные). При этом, чтобы выделить в изучаемом явлении самое существенное, отбрасываются и не рассматриваются побочные обстоятельства.

В процессе обобщения, т. е. создания гипотезы, часто возникает необходимость в дополнительных данных, для получения которых производятся новые наблюдения или ставятся новые эксперименты.

Каждая гипотеза должна быть проверена. Для этого и служит эксперимент, в котором явление воспроизводится в искусственных условиях, возможно полнее исключаящих влияние второстепенных факторов и связей на ход явления. Проверка гипотезы сводится к проверке следствий, которые из нее вытекают, с помощью наблюдений или специальных экспериментов.

Если эксперимент подтверждает правильность высказанной гипотезы, она становится частью теории и способствует ее формированию. Установленные теорией общие для группы явлений основные связи называются законом. Путь к закону лежит через гипотезу. Перебрав несколько (или множество) различных гипотез, ученый ищет такую, которая хорошо подтверждается всеми известными фактами. Хорошо подтвержденная гипотеза — это предварительная форма закона.

Закон — необходимое, существенное, повторяющееся отношение между явлениями. Закон выражает связь между предметами и их свойствами. Диалектический материализм исходит из того, что законы носят объективный характер, выражая реальное отношение вещей и их отражение в человеческом сознании.

В естественных науках часто имеют дело с законами, выражающими строгую количественную зависимость между явлениями в виде формул. Для получения таких законов и служит эксперимент.

Законы составляют основу любой научной теории. Всякий вновь открытый закон включается в систему теоретического знания и связывается с уже известными законами.

Наблюдение и эксперимент являются двумя основными формами эмпирического познания. Они дают информацию для дальнейших теоретических построений и их проверки на опыте. Результаты наблюдения и эксперимента требуют определенной интерпретации, которая осуществляется с помощью некоторой теории.

Теория — комплекс взглядов, представлений, идей, направленных на истолкование и объяснение какого-либо явления. Теория — высшая, самая развитая форма организации научного знания, дающая целостное представление о закономерностях и существенных связях определенной области действительности (объекта данной теории).

Теория не ограничивается обобщением опыта и перенесением его на новые ситуации, а связана с творческой переработкой этого опыта. Опираясь на знание теории, человек может создавать то, что не существует в окружающей нас действительности, но возможно с точки зрения открытых теорией законов.

В сравнении с другими формами научного знания — гипотезой, законом и другими теория наиболее сложная и развитая его форма.

В содержании и структуре теории выделяют следующие основные компоненты:

1. Факты, полученные в результате экспериментов (эмпирическая основа теории).

2. Различные допущения, постулаты, аксиомы, законы (теоретическая основа).

3. Логика теории, т. е. правила логического вывода и доказательства, допустимые данной теорией.

4. Совокупность выведенных в теории утверждений (т. е. теоретические знания). Многие научные открытия возникают в результате стремления устранить противоречия между существующими теориями и реальными экспериментальными фактами и данными. Почти всегда новые данные наблюдений и экспериментов вступают в противоречие с уже существующей, ранее созданной теорией. Тогда из сопоставления новых и старых знаний возникает более полная, общая и точная теория. Старая теория либо сохраняет справедливость для группы факторов или определенного интервала изменения свойств, либо оказывается ложной (это случается реже).

Процесс возникновения новых теорий, охватывающий все более широкий круг явлений, продолжается бесконечно, так как свойства материи бесконечно многообразны и процесс познания бесконечен. Таким образом, путь получения новых знаний в естественных науках можно представить схемой, изображенной на рис. 1.

В настоящее время общая тенденция развития науки связана с интенсивным развитием теоретических исследований — теоретической науки.

Все, что нас окружает, существует объективно, независимо от нашего сознания. Цель любых научных исследований, в том числе и наи-

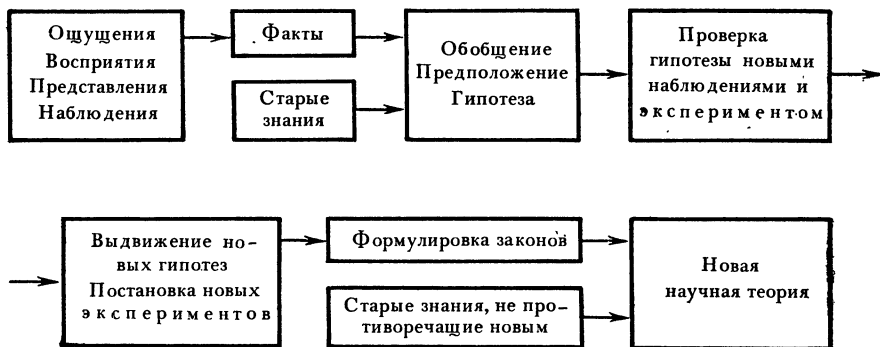


Рис. 1. Схема получения новых знаний

более простого студенческого эксперимента, состоит в изучении объективных законов природы для последующего их использования в практической деятельности.

Выполнение лабораторных работ рассчитано не на создание новых научных знаний, а на получение навыков экспериментальной работы и объяснения результатов. Тем не менее к выполнению даже самой простой операции требуется подходить творчески, постоянно задавая самому себе вопросы о ее цели, пытаться найти пути упрощения или нового способа выполнения и т. д. Со всеми своими предложениями и сомнениями обращайтесь за советом и помощью к преподавателю. Всегда помните о том, что, обладая даже небольшим запасом знаний, можно найти свое собственное оригинальное решение какой-либо проблемы.

Прежде чем начинать выполнение какого-либо эксперимента, следует познакомиться с оборудованием и приборами, применяемыми при его выполнении, правилами работы в химической лаборатории и техникой безопасности. Чрезвычайно важно научиться правильно обрабатывать полученные экспериментальные данные и оценивать ошибки эксперимента. Обо всем этом рассказано ниже, в I и II частях пособия.

В конце книги приведена литература, рекомендуемая студентам для изучения материала по теме лабораторных занятий, а также литература для более глубокого изучения темы и проведения самостоятельных работ по методике, близкой к научно-исследовательской. Кроме того, в списке указана литература, использованная авторами при написании некоторых работ практикума.

При глубоком понимании теории и тщательном выполнении экспериментальной части нашего практикума студент будет квалифицированно работать не только по общей химии, но и в специальных ее разделах. Техника исследования часто будет сложна и разнообразна, но приобретенный навык в основах химического эксперимента и творческая инициатива позволяют сравнительно легко преодолевать возникающие трудности.

В настоящем разделе дано описание лаборатории, аппаратуры и некоторых общих приемов эксперимента, которые необходимо усвоить, чтобы в дальнейшем работать в химической лаборатории самостоятельно и с большой творческой активностью.

Лаборатория

Лаборатория кафедры общей химии химического факультета Московского университета, как и большинство учебных помещений этого профиля, снабжена подводкой горючего газа, сжатого воздуха, электрического тока (переменного и постоянного) различного напряжения, водопроводом с холодной и горячей водой, вытяжными шкафами.

На каждом рабочем столе имеется определенный набор принадлежностей (рис. 2), который содержит: 1) железный штатив с набором колец и зажимов; 2) асбестированную сетку; 3) газовую горелку; 4) ящик с набором капельниц, заполненных реактивами для полумикрометода; 5) водоструйный насос; 6) технико-химические весы с разновесками; 7) полумикроводяную баню с дисками для пробирок и чашечек для выпаривания; 8) эбонитовый штатив с коническими пробирками; 9) деревянные держатели для пробирок; 10) микроершики; 11) микроцентрифуги.

В шкафах над рабочими столами имеются набор индикаторов, банки с сухими реактивами и склянки с неагрессивными жидкостями.

На каждом лабораторном столе смонтированы щитки и клеммы для пользования переменным и постоянным током, газовые и водопроводные краны, маленькая раковина для стока воды и кран, подводящий сжатый воздух.

При подготовительной работе к некоторым задачам могут потребоваться такие принадлежности, как набор сверл для пробок, напильники, победитовые пластинки для резки стекла, различные пробки, трубки, стеклянные палочки, термометры, пресс для пробок, паяльная горелка, сушильный шкаф и электросушилка для лабораторной посуды, а также специальные приборы, предлагаемые в тексте при описании задач. Всем этим пользуются студенты по указанию дежурного лаборанта из фондов общего лабораторного оборудования практикума.

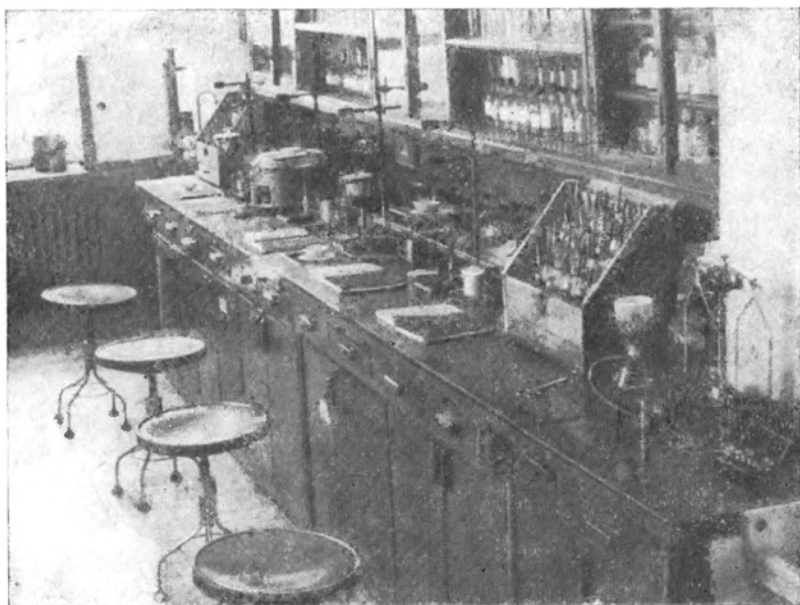


Рис. 2. Образцовый лабораторный студенческий стол в практикуме

Общие правила работы в химической лаборатории

1. Работайте тщательно, аккуратно, без лишней торопливости; соблюдайте в лаборатории тишину.

2. Работайте всегда на одном и том же месте, желательно в халате и обязательно с чистым полотенцем.

3. Не загромождайте рабочее место портфелями, свертками, сумками и т. п. Для них отведены специальные отделения в рабочем лабораторном столе.

4. Прежде чем приступить к работе по данной теме, тщательно изучите ее по описанию; подготовьте необходимые приборы и реактивы.

5. Внимательно наблюдайте за ходом опыта, отмечая и записывая каждую его особенность (выпадение и растворение осадков, изменение окраски, температуры и т. д.).

6. Не расходуйте реактивов больше требуемого количества. Если же случайно взяли раствора или сухих препаратов больше, чем необходимо, то излишки выбрасывайте во избежание загрязнений реактива.

7. Не уносите приборы, аппараты, реактивы общего пользования на свое рабочее место. Не путайте пробки от капельных пипеток и реактивных склянок.

8. Работы с вредными веществами проводите только под тягой. Концентрированные кислоты и щелочи наливайте осторожно под вытяжным шкафом; не уносите их на свои рабочие места.

9. Если случайно прольете кислоту или щелочь, то быстро смойте их интенсивной струей воды из водопроводного крана, а потом обратитесь к дежурному лаборанту и по его указанию приведите в надлежащий порядок свое рабочее место.

10. Не выливайте в раковину отработанные концентрированные кислоты и щелочи, а пользуйтесь для этого банками, установленными под тягой. Бумагу и остатки твердых веществ бросайте в урны.

11. Отработанные растворы солей серебра выливайте в специально отведенную посуду, так как при длительном хранении аммиачных растворов солей серебра может образоваться взрывчатое вещество — гремучее серебро.

12. Горячие приборы и посуду ставьте только на специальные подставки, а не на открытый стол.

13. Внимательно следите, чтобы не было утечки горючего газа. О каждом таком случае немедленно сообщайте дежурному лаборанту или преподавателю.

14. Без указания преподавателя не проводите никаких дополнительных опытов.

15. В ходе эксперимента аккуратно ведите записи в рабочем журнале (а не на листочках или черновиках!). Примерная схема рабочего журнала (в котором целесообразно помещать и домашние задания) следующая:

- 1) дата;
- 2) общая тема лабораторной работы;
- 3) название эксперимента;
- 4) схема или рисунок основного прибора;
- 5) химические формулы и расчеты эксперимента;
- 6) наблюдения в ходе постановки опыта (интенсивность процесса, условия его проведения, сопутствующие явления: появление осадка, изменение окраски, выделение газа и т. д.);
- 7) выводы (таблицы, графики, итоговые обобщения).

16. После окончания работы вымойте использованную посуду, включите воду, газ, электричество и приведенное в порядок рабочее место сдайте дежурному лаборанту.

17. Итоги занятия запишите по установленной форме в практикантской книжке и вместе с рабочим журналом каждый раз давайте ее на подпись преподавателю.

18. При несчастных случаях немедленно заявляйте дежурному лаборанту и преподавателю.

19. В практикуме имеется настенная полочка-аптечка с необходимым для экстренной помощи.

20. Запомните!

I. При воспламенении бензина, спирта, эфира накройте пламя асбестом или засыпьте песком.

II. В случае пореза стеклом убедитесь, что в ранке нет осколков, и ватой, смоченной этиловым спиртом или перманганатом калия, удалите кровь, смажьте йодом и забинтуйте.

III. При ожогах надо знать следующее.

а. При термических ожогах (от огня, пара, горящих предметов или электрической дуги) наложите повязку (марля, бинт), смоченную 2—3%-ным раствором KMnO_4 , 2%-ным раствором стрептоцида или раствором пищевой соды. Нельзя смазывать ожог вазелином или жиром! Хорошо пользоваться мазью «Оксикорт».

б. При ожогах кислотами (азотной, серной, соляной, фосфорной) насухо вытрите ожог полотенцем и промойте большим количеством воды (лучше теплой) или 2—3%-ным раствором пищевой соды, или слабым раствором аммиака.

В случае ожога плавиковой кислотой (HF) длительно промывайте пострадавшее место водой из крана (до появления красноты), а затем приложите 20%-ную суспензию окиси магния в глицерине.

в. При ожогах щелочами обмойте водой и нейтрализуйте 1—2%-ной уксусной кислотой или лимонной.

г. При попадании брызг кислоты или щелочи на лицо и руки (химический ожог) тотчас обмойте из крана (не менее 5 мин!) водой, а затем в случае кислоты — 2%-ным раствором пищевой соды или слабым раствором аммиака; при ожоге щелочью — 1%-ным раствором уксусной или лимонной кислоты. В обоих случаях желательно наложить компресс из бинта, смоченного этиловым спиртом.

д. Ожог горящим фосфором тушат водой или 1—2%-ным раствором медного купороса.

IV. При отравлениях газом (сероуглеродом, хлором, хлороводородом, сернистым газом, сероводородом, оксидами азота и др.) тотчас вывести пострадавшего на свежий воздух и дать понюхать нашатырный спирт; при более тяжелых отравлениях дать кислород и применить искусственное дыхание, поддерживать работу сердца.

При отравлениях через рот пользуйтесь рекомендациями табл. 1.

Таблица 1

Отравление	Противоядие
Кислотами	магnezия, известковая вода
Щелочами	2%-ный раствор уксусной или лимонной кислоты
Аммиаком (из баллона)	чистый воздух, покой; при потере сознания — искусственное дыхание
Бромом (парами)	вдыхать 3—5%-ную газозвоздушную смесь аммиака, промывать глаза, рот и нос раствором пищевой соды; покой и вдыхание кислорода
Мышьаком и его соединениями	молоко, сырые яйца, известковая вода
Солями свинца, меди, ртути и т. п.	яичный белок, большое количество молока

V. Помощь при несчастных случаях от электротока.

1. Выключить ток или контакт (используя резиновые перчатки, сухую палку или другой предмет, не проводящий ток).

2. Беря пострадавшего за сухую одежду, изолируют от токоведущей части.

3. Если он лишь в обморочном состоянии (т. е. сердце и органы дыхания работают), обеспечить свежий воздух и дать понюхать нашатырный спирт.

4. При «электрическом ударе» (когда дыхания нет и сердце не бьется):

а) тотчас удалить стесняющую дыхание одежду;

б) применять искусственное дыхание не менее четырех часов и давать вдыхать кислород;

в) пострадавшего укрыть одеялом и обложить грелками или бутылками с горячей водой.

В настоящее время в качестве горючего газа в лабораториях МГУ применяется природный газ, подаваемый из общегородской газовой сети. Главная его составная часть (от 93 до 98%) — метан CH_4 .

Для студенческого эксперимента используют обычно два типа газовых горелок: горелку Бунзена (с муфтой) и горелку Теклю (с дис-

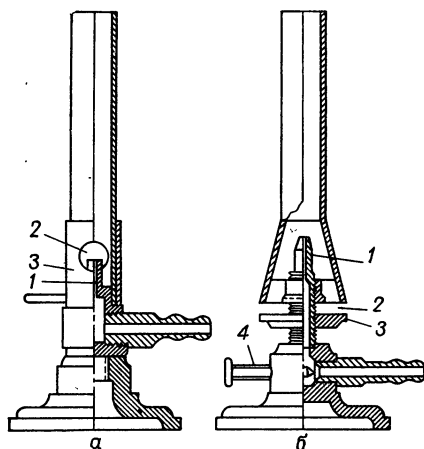


Рис. 3. Газовые горелки: а — Бунзена; б — Теклю; 1 — ниппель; 2 — зазор для доступа воздуха; 3 — регулятор для притока воздуха; 4 — регулятор для притока газа

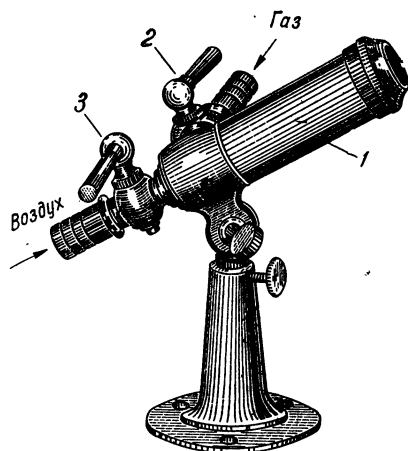


Рис. 4. Паяльная горелка

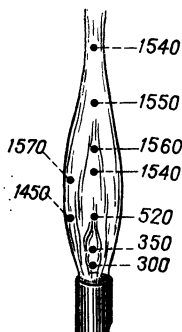


Рис. 5. Распределение температур в пламени горелки

ком) (рис. 3). В отдельных специальных работах употребляют паяльную горелку (рис. 4).

Различные типы горелок различаются устройствами подачи воздуха. В горелке Бунзена воздух подается через круглые отверстия в нижней части трубки. Приток воздуха регулируется при помощи муфты (обоймы). В горелке Теклю подача воздуха происходит через зазор между вращающимся на винтовой нарезке диском и конической частью трубки. Регулировка притока воздуха в горелке Теклю происходит более тонко, чем в горелке Бунзена.

В нормальных условиях после смешения с воздухом метан горит спокойно едва светящимся пламенем. При недостаточном притоке воздуха газ горит коптящим светящимся (восстановительным) пламенем. Сгорание газа при этом неполное. Но если отверстия для пуска воздуха открыты полностью и приток воздуха оказывается слишком большим по сравнению с подачей горючего газа, то может произойти «проскок» пламени: газ загорается внутри горелки — раздается свистящий звук, пламя над трубкой исчезает или вытягивается и становится цветным (в случае медных частей горелки — зеленым!), горелка

сильно накаливается, резиновый шланг может загореться и вызвать пожар. Для ликвидации проскока нужно немедленно закрыть газовый кран, охладить горелку и только после этого снова зажечь газ, предварительно уменьшив доступ воздуха.

В газовых горелках Бунзена и Теклю в нормальном режиме использования наблюдаются три входящих друг в друга конуса (зоны) пламени (рис. 5). Первый конус — голубоватое пламя, а у самого отверстия горелки — темное. Здесь происходит смешение воздуха и газа. Температура достигает $300\text{--}350^\circ\text{C}$, а у самой верхней части конуса 520°C .

Второй конус — пламя бесцветное. По величине это самый большой конус. Здесь имеется небольшой избыток кислорода, а потому температура этой зоны самая высокая — $1450\text{--}1570^\circ\text{C}$.

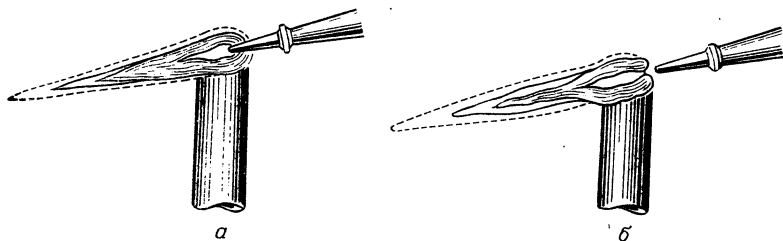


Рис. 6. Паяльная трубка, ее использование в зависимости от характера пламени: а — для реакции окисления; б — для реакции восстановления

Паяльная горелка (рис. 4) в отличие от ранее рассмотренных имеет отдельную подводку для воздуха и газа, благодаря чему можно получать пламя различной длины и температуры. Уменьшая поток газа и регулируя подачу воздуха, можно получить тонкий язык пламени.

Паяльная трубка (рис. 6) несколько сужена там, где она входит в пламя газовой горелки (свечи, спиртовки); через трубку непосредственно ртом (или резиновой грушей) подают воздух. В пламени паяльной трубки четко различаются окислительный и восстановительный конусы пламени, дающие температуру до 1000°C . Паяльной трубкой пользуются, чтобы получить сплавы различных металлов для анализа минералов и руд, а также для других качественных, так называемых пирохимических реакций.

Утечка горючего газа недопустима. Помните, что метан в смеси с воздухом может образовать взрывные смеси. Кроме того, метан ядовит, и во время отравления им чувствительность к газу притупляется. Утечку газа проверяют мыльной пеной, которой смачивают различные соединения горелки.

Порядок зажигания всех горелок одинаков. Прежде всего закрывают регулятор воздуха. Открывают кран газовой сети и, когда газ вытеснит из горелки воздух (2—3 с), подносят зажженную спичку к краю отверстия горелки. Получают сначала коптящее пламя. Регулируя подводку воздуха и газа, настраивают горелку до появления пламени желаемого цвета и размера.

Электрические нагревательные приборы

В практикуме широко используется электроэнергия. Использование реостатов и лабораторных автотрансформаторов позволяет легко

регулировать степень нагрева, а использование закрытых и регулируемых электрических нагревателей дает возможность работать с легко воспламеняющимися и летучими веществами.

В химической лаборатории используются следующие электрические приборы: лабораторные плитки; сушильный шкаф (рис. 7); печи электрические (рис. 8); водяные бани (рис. 9); электросушилка для сушки лабораторной посуды (рис. 10); воронки для горячего фильтрования (рис. 11) и др.

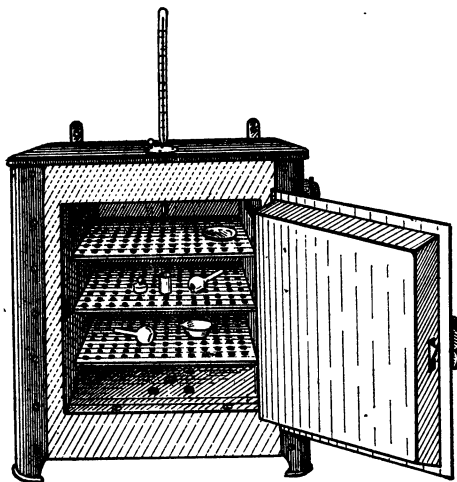


Рис. 7. Сушильный шкаф

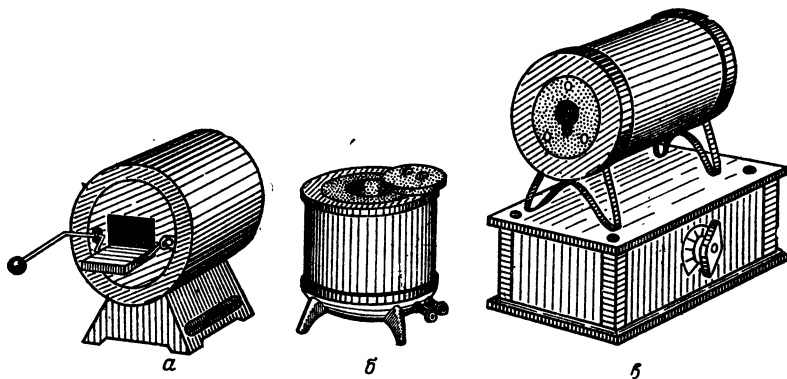


Рис. 8. Печи электрические: а — муфельная; б — тигельная; в — трубчатая

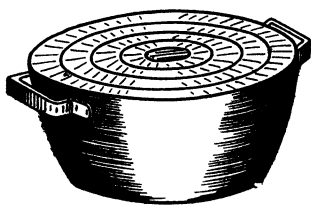
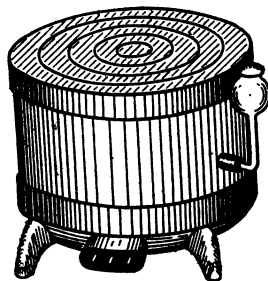


Рис. 9. Водяные бани



Центрифуги

Центрифугами называются машины, разделяющие неоднородные системы при помощи центробежных сил (рис. 12). Центрифугирование — это разделение с помощью центробежных сил неоднородных

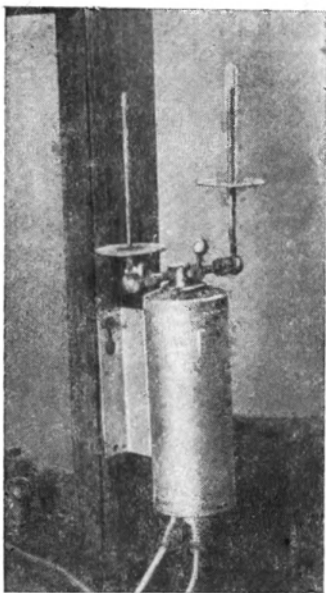


Рис. 10. Электросушилка для лабораторной посуды

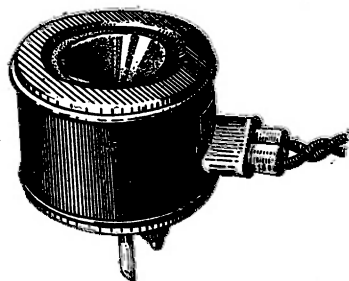


Рис. 11. Воронка для горячего фильтрования

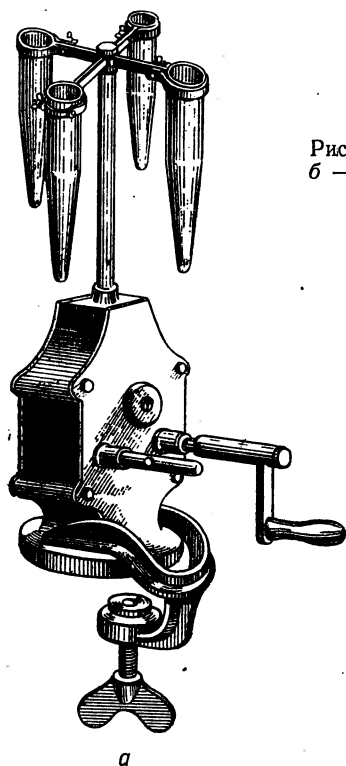
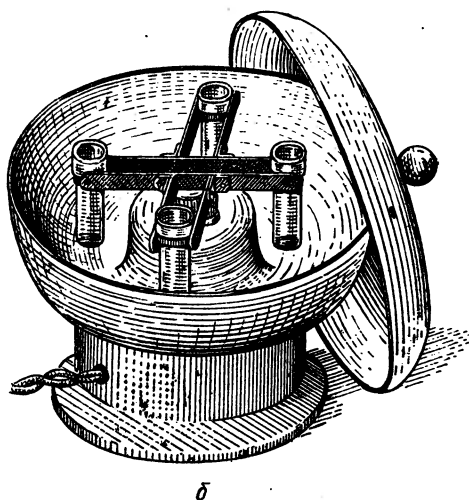


Рис. 12. Центрифуги: а — ручная;
б — электрическая



веществ, состоящих из жидкости и твердых частиц (суспензий) или из двух взаимно нерастворимых жидкостей, имеющих разные плотности (эмульсии).

Исследуемый раствор с осадком помещают в маленькую коническую стеклянную пробирку, которую устанавливают в металлическую гильзу центрифуги. На дно гильзы помещают кусочек ваты, чтобы избежать непосредственного соприкосновения стекла и металла. Для сохранения равновесия в противоположную гильзу помещают такую же пробирку с равным по весу количеством того же исследуемого веще-

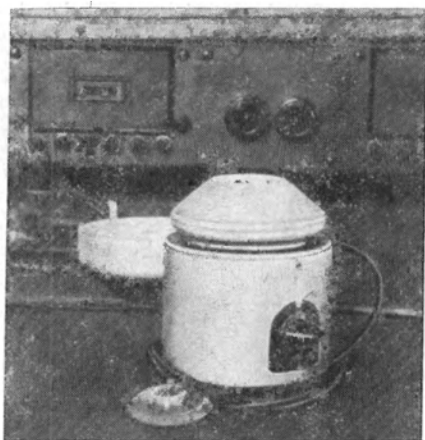


Рис. 13. Общий вид современной лабораторной центрифуги

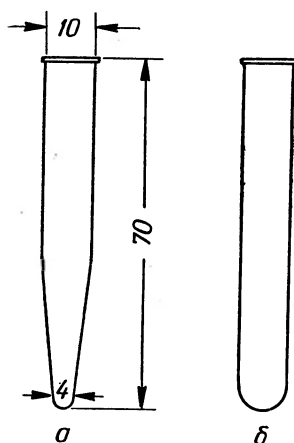


Рис. 14. Пробирки: а — коническая для центрифугирования; б — обычная, цилиндрическая

ства (или воды). Чтобы жидкость не пролилась в гильзу центрифуги, уровень ее в пробирке должен быть на 7—10 мм ниже края. Центрифугу приводят в движение медленно, с нарастающей скоростью. Через 2—3 мин выключают ток и центрифуге дают самопроизвольно остановиться. Под влиянием центробежной силы осадок оказывается на дне пробирки, а над осадком остается прозрачная жидкость (центрифугат).

В последнее время в практикуме общей химии используют центрифуги со скоростью вращения ротора от 3000 до 8000 об/мин (рис. 13).

При работе с центрифугами категорически запрещается: работать без заземления; включать центрифугу без установленного ротора; работать с открытыми крышками ротора и центрифуги; размещать в роторе нечетное число пробирок; подключать центрифугу к источнику питания постоянного тока; работать со стеклянными пробирками при скорости выше 4000 об/мин.

Изделия из стекла

Стеклянная посуда в лабораторной практике химика-экспериментатора играет существенную роль. По своему составу и некоторым другим данным не каждое стекло пригодно для химических работ.

Стекло «пирекс» жароустойчиво, имеет относительно малый коэффициент расширения, обладает высокой температурой размягчения и химически устойчиво. Высокой механической прочностью и термоустойчивостью характеризуется и молибденовое стекло, однако оно химически менее устойчиво, чем другие стекла. Работающие в практикуме по химии должны учитывать эти особенности. Хотя устойчивые марки стекол меньше разрушаются от действия растворов, тем не менее вода и растворы, особенно щелочные, их разрушают.

Нельзя пользоваться стеклом, из которого может выщелачиваться компонент, определяемый в анализе (например, свинец, имеющийся в стекле, бор из боросиликатных стекол).

При работе полумикрометодом в практикуме используют пробирки емкостью 2—6 мл, чаще конические (со значительно большим диаметром в верхней части), ибо в них удобнее рассматривать выпадаю-

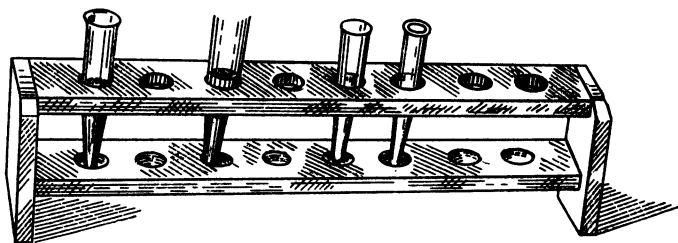


Рис. 15. Штатив для пробирок

щий осадок (получается заметный слой) и легко с помощью центрифуги отделять его от раствора (центрифугата) (рис. 14). Помещаются пробирки в специальные деревянные (эбонитовые, пластмассовые) штативы (рис. 15).

Для загрузки в пробирку реактива или отделения раствора от осадка применяют капельные пипетки (рис. 16). Если отделяют центрифугат, то нужно, чтобы пипетка медленно по мере поднятия раствора в ней под действием капиллярных сил как бы «сползала» по верхней стенке пробирки к осадку, однако не соприкасалась с ним (рис. 17). При наступлении момента, когда жидкость в пипетке больше не поднимается, верхний конец закрывают указательным пальцем правой руки и центрифугат в пипетке осторожно (избегая взмучивания раствора) переносят в чистую пробирку или колбочку.

Центрифугат можно почти совершенно удалить с осадка, если с помощью пипетки повторить несколько раз операцию его отделения. При достаточной уплотненности осадка центрифугат можно отделить простым декантированием, т. е. сливом прозрачной жидкости с осадка.

При работе с малыми количествами веществ нужна и другая посуда: реактивные склянки с пипетками (рис. 18), ящик-штатив с набором основных реактивов для полумикрометода в склянках с пипетками (рис. 19), колбы конические (рис. 20), стаканы на 50—100 мл из тонкостенного стекла (рис. 21).

Крайне важна в практикуме колба-промывалка (рис. 22). С ее помощью дистиллированной водой промывают осадки и выполняют ряд других операций лабораторной практики. Промывалка может давать как широкую, так и узкую струю воды (рис. 23). Как правило,

студенты сами делают промывалку. Для этого необходимо проделать следующее.

1. Возьмите колбу на 150—200 мл и к ней резиновую пробку такого диаметра, чтобы она не менее, чем наполовину, входила в горло колбы.

2. В пробке просверлите два отверстия диаметром 6 мм (см. работу с пробками).

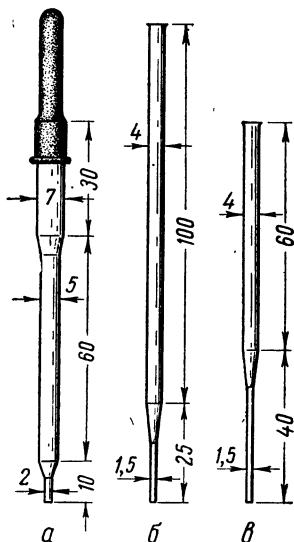


Рис. 16. Капельные пипетки: *а* — для прибавления реактива; *б, в* — для отделения раствора от осадка

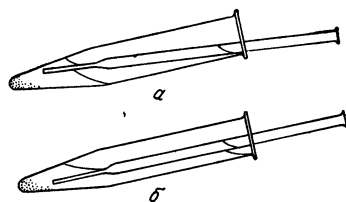


Рис. 17. Отделение центрифугата от осадка: *а* — правильно; *б* — неправильно



Рис. 18. Реактивная склянка с пипеткой

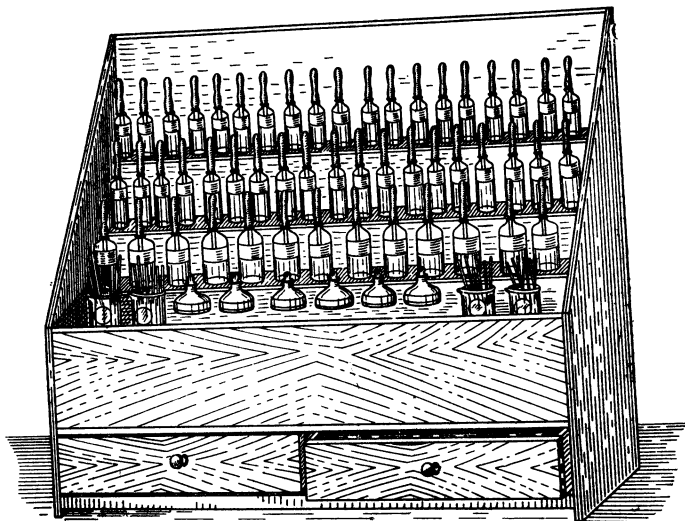


Рис. 19. Ящик-штатив с набором реактивов

3. Согните (рис. 22) стеклянные трубки диаметром 6 мм под углом 135° и 45° и хорошо оплавьте их концы (можно выбрать из имеющихся в лаборатории готовые согнутые трубки).

4. Изготовьте оплавленную трубку с капиллярным кончиком длиной 2 см, имеющим диаметр 1 мм, и наденьте ее широким концом на резиновую трубку длиной 4 см.

5. Вставьте стеклянные трубки в пробку с дырками, причем трубку, согнутую под углом 45° , опустите почти до дна колбы, а трубку,



Рис. 20. Конические колбы

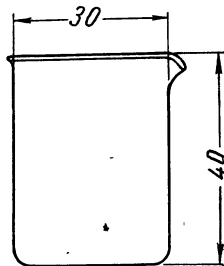


Рис. 21. Микро-стакан

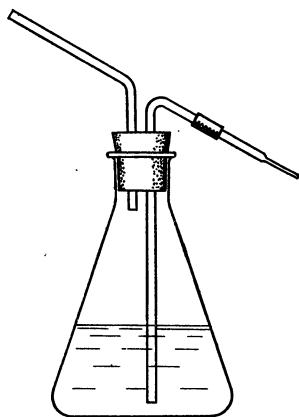


Рис. 22. Промывалка

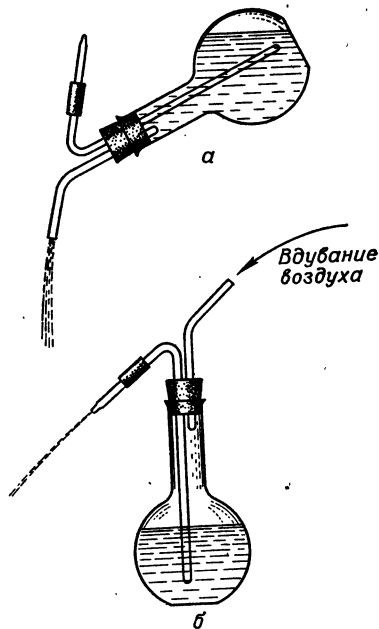


Рис. 23. Использование промывалки для получения струи воды:
а — широкой; б — узкой

согнутую под углом 135° , так, чтобы конец ее был виден внутри колбы на 5—6 мм. На внешний конец трубки, согнутой под углом 45° , наденьте оплавленную трубку с капиллярным наконечником (рис. 22).

Для работы с горячей жидкостью целесообразно обмотать горло промывалки асбестовым шнуром. При нагревании стеклянной посуды нужно избегать резких изменений температуры, нагревание проводить только на асбестированной сетке, но не на голом огне.

Мерная посуда

Мерной (измерительной) называется посуда, которую применяют в лабораториях для измерения объемов или емкостей жидкостей и газов.

В лабораторной практике чаще всего применяют:

1. Измерительные цилиндры и мензурки (рис. 24 и 25), дающие относительно грубые величины объемов.

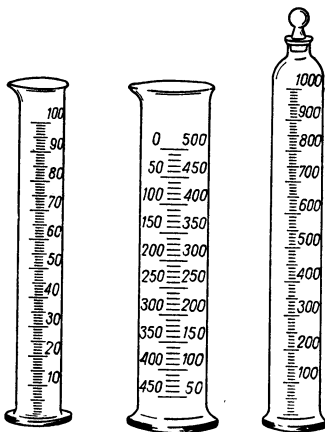


Рис. 24. Цилиндры

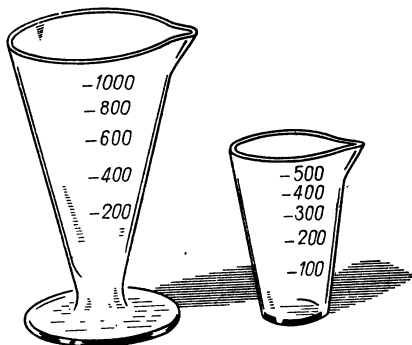


Рис. 25. Мензурки

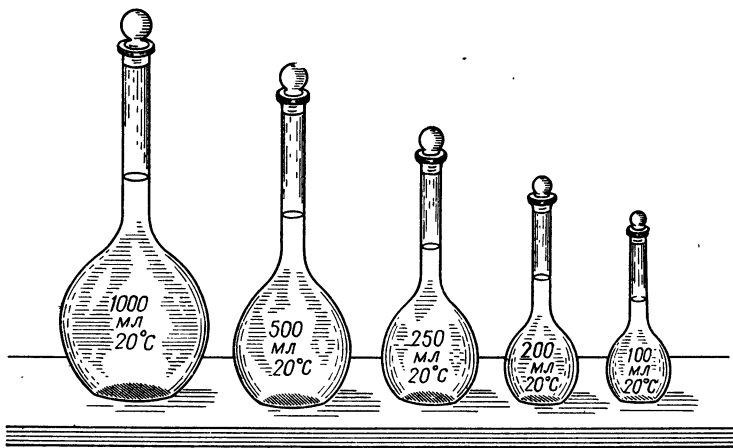


Рис. 26. Мерные колбы

2. Мерные колбы (рис. 26). Их номинальная емкость от 25 мл до 2 л. (Ошибка измерения по нижнему мениску на черте длинного горлышка не превышает 0,12%.)

3. Бюретки — узкие трубки (рис. 27) с делениями, отмеривающими объем вытекающей жидкости. Носик бюретки должен быть таким, чтобы жидкость вытекала со скоростью 25—30 мл в минуту. Обычная емкость бюреток 5, 10, 30, 40, 50, 100 мл. Точность измерения 0,1%.

В микро- и полумикрометоде их емкость значительно меньше (10, 5, 2 мл), что позволяет отмерять объем жидкости до 0,01 мл.

4. С помощью пипеток (рис. 28), всасывая ртом, набирают из одного сосуда заданный объем жидкости и переносят в другой. При выливании жидкости пипетку держат вертикально, прислоня кончик к стенке другого сосуда. Когда жидкость стечет, выдерживают 5—10 с и без стряхивания оставшейся капли пипетку удаляют. Точность измерения объема пипеткой до 0,2%.

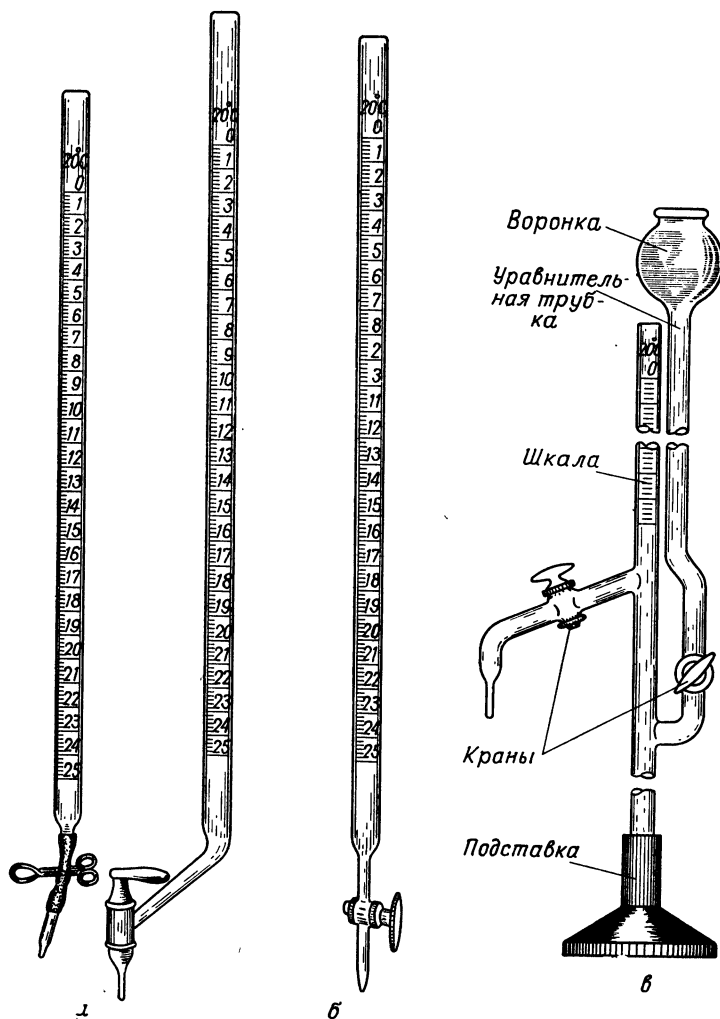


Рис. 27 Бюретки: а — бескрановая с зажимом Мора; б — с краном; в — микробюретка

Правила работы с мерной посудой.

1. Пользуйтесь только хорошо вымытой посудой. Пипетки и бюретки после ополаскивания дистиллированной водой 2—3 раза промойте небольшими порциями раствора, который нужно отмеривать (в

некоторых случаях то же делайте с колбами). Раствор после промывания выливайте в раковину.

2. Заполнение колбы до метки делайте после того, как твердое вещество растворено, раствор хорошо размешан и температура раствора равна комнатной.

3. При всех измерениях объемов жидкостей сосуд (пипетку, бюретку, колбу, цилиндр) держите в вертикальном положении; отсчеты ведите по нижней части вогнутой поверхности мениска. Отмеривание объемов непрозрачных жидкостей ведите не по нижнему, а по верхнему краю мениска.

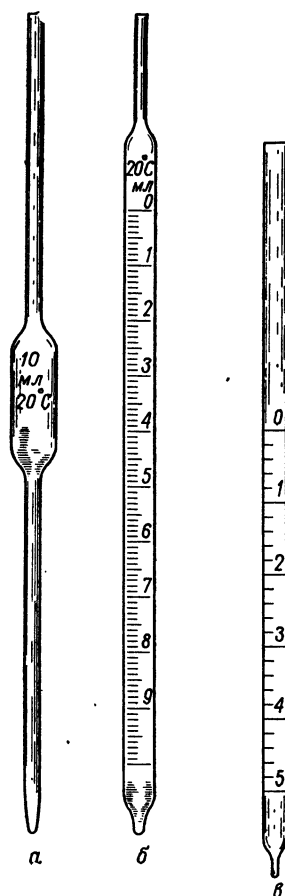


Рис. 28. Пипетки: а — простая; б — калиброванная; в — микропипетка

Мытье и сушка химической посуды

Важнейшее правило работы в химическом практикуме — чистота и аккуратность. Колбы, пробирки, бюретки и т. п. тщательно очищайте от механических загрязнений ершами (или тампонами ваты на стальной проволоке), а затем хорошо промывайте водой.

Стеклопосуда должна быть особенно чистой, чтобы при самом тщательном осмотре нельзя было заметить на ней каких-либо загрязнений и чтобы вода стекала со стенок ровно, нигде не оставляя капель. Мыть посуду нужно сразу, как только работа закончена. Для тщательного мытья хорошо использовать теплый насыщенный раствор соды Na_2CO_3 , горячий мыльный раствор, теплый щелочной раствор перманганата калия¹ и раствор «хромовой смеси», называемый «хромпиком»². В случае мытья посуды щелочным раствором перманганата или «хромовой смесью» нельзя пользоваться ершиками.

Рекомендуется следующий порядок мытья.

1. Сосуд заполняют горячей водой и тщательно оттирают загрязнения особыми для каждого вида посуды ершиками.

2. Это же повторяют, заменив воду раствором мыла или соды.

3. Если капли моющей жидкости задерживаются на внутренних стенках сосуда, его заполняют «хромовой смесью» (осторожно!)³. Через 5—7 мин «хромпик» сливают в сосуд, из

которого он был взят («хромпик» можно использовать несколько раз), посуду тщательно споласкивают водопроводной водой и затем дистил-

¹ 5 г KMnO_4 растворяют в 100 мл горячего 10%-ного раствора NaOH или KOH .

² 15 г измельченного бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) растворяют в 100 мл горячей воды. Раствор охлаждают, и при непрерывном перемешивании по каплям осторожно прибавляют 100 мл концентрированной (технической) серной кислоты.

³ Хромовая смесь прожигает одежду. При попадании ее на руки или лицо необходимо пострадавшее место тотчас же промыть большим количеством воды, а затем раствором NaHCO_3 .

лированной. Вытирать вымытую посуду запрещается; чтобы она была сухой, ее помещают в сушильный шкаф и вынимают после охлаждения до комнатной температуры. Во многих случаях химическую посуду удобно сушить при помощи электросушилки (рис. 10).

Примечания. 1. Для очистки посуды от жира можно использовать щелочной раствор перманганата калия. Для удаления образующегося при этом бурого осадка $MnO(OH)$ используют раствор HCl , применяемый также для удаления нерастворимых в воде минеральных веществ.

2. Иногда, особенно для измерительной посуды, используют пропаривание, которое способствует большей степени очистки и выщелачиванию из стекла растворимых составных частей (рис. 29). Пропаривание заканчивают, когда на стенках очищаемого сосуда не образуются капли.

Дистиллированная вода

При химических исследованиях требуются большие количества чистой воды. Она необходима для приготовления различных растворов, для мытья химической посуды и т. д. Природная вода (в том числе и водопроводная) имеет примеси органических веществ и ряд ионов растворимых солей (кальция, магния, железа, Cl^- , SO_4^{2-} и др.)¹. Для получения практически чистой воды обычную воду подвергают специальной обработке ионитовыми фильтрами, получая так называемую деминерализованную (обессоленную) воду, или превращают воду в пар с последующей его конденсацией, получая дистиллированную воду, а в случае дважды перегнанной дистиллированной воды — так называемый бидистиллят.

По ГОСТу 6709-53 дистиллированная вода должна иметь pH 5,4—6,6; максимальное количество примесей: нелетучего осадка — 5, осадка после прокаливании — 1, аммиака и аммонийных солей (в пересчете на NH_3) — 0,05 (мг/л).

Обычно дистиллированную воду проверяют: а) на pH; при добавлении к 10 мл исследуемой воды капли фенолового-красного окраска должна быть желтой или желто-розовой, при добавлении капли метилового-красного — чисто-желтая; б) на солевой осадок; при выпаривании 7—8 капель воды на часовом стекле дистиллированная вода не дает осадка, обычная вода дает небольшой налет.

Пробки и трубки

В ходе эксперимента студент должен научиться не только работать на том или ином приборе, но и уметь собрать простую установку.

¹ Природные воды, содержащие до 0,1% растворенных веществ, называются пресными; от 0,1 до 5% — минерализованными; свыше 5% — рассолами.

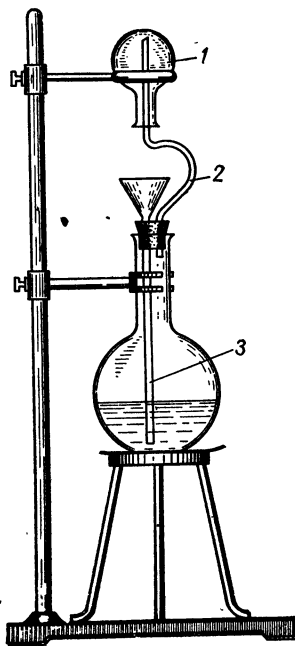


Рис. 29. Установка для пропаривания химической посуды: 1 — очищаемый сосуд; 2 — трубка для пара; 3 — трубка для стока сконденсированной воды

Для этого необходимо изучить элементарные приемы обработки различных пробок и трубок.

В лаборатории, как правило, имеются пробки корковые (из коры пробкового дуба), резиновые, полиэтиленовые, стеклянные; трубки стеклянные, резиновые, фарфоровые, металлические.

Пробку надо подбирать до заполнения сосуда веществом. Если пробка корковая, то диаметр ее узкого торца должен быть немного больше горлышка сосуда (или трубки). В этом случае пробку нужно



Рис. 30. Набор сверл для пробок

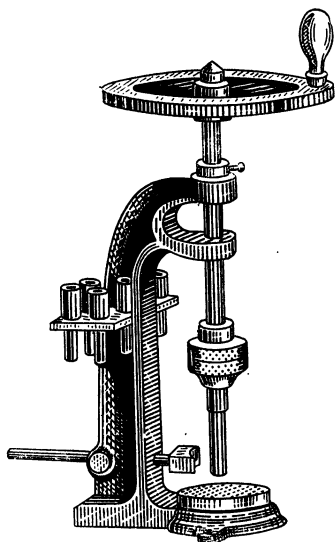


Рис. 31. Сверлильный станок

слегка обжать на специальном жоме или просто обмять, например доской. Обмятая пробка несколько изменится в диаметре, делается эластичной и закроет сосуд (трубку) более плотно. Пробки из резины следует обмыть и вытереть чистой тряпочкой для удаления талька или упаковки. Пробки в сосуд вводят на половину или треть ее величины.

Собирая тот или иной прибор, часто нужно просверлить пробку, чтобы вставить в нее стеклянную трубку или термометр. Сверление производится или с помощью набора ручных металлических сверл (рис. 30), или с помощью сверлильного станка (рис. 31). При сверлении корковой пробки диаметр выбранного сверла должен быть несколько меньше диаметра стеклянной трубки (термометра и т. д.), которая будет вставляться в пробку. При сверлении резиновой пробки диаметр должен соответствовать диаметру стеклянной трубки или быть немного больше. Если сверлят только одно отверстие, то его делают точно в середине пробки, следя за тем, чтобы оси сверла и пробки совпадали и были перпендикулярны к поверхности, которую сверлят. При сверлении резиновых пробок ввиду упругости резины и большого трения конец сверла рекомендуется смазать вазелиновым маслом, глицерином или смочить нашатырным спиртом или просто водой.

Начинают сверлить пробку с нижнего узкого основания (с нижнего торца), ибо при окончании сверления края отверстия, из которого выйдет сверло, получаются рваными, пробка крошится. Сверление же с широкого торца может привести к загрязнению вещества в сосуде. При сверлении пробку берут в левую руку, а правой, сделав на узком торце отметку для будущего отверстия, берут сверло и легким нажимом начинают вращать его, следя за тем, чтобы не было скоса отверстия (рис. 32). Когда сверло окажется почти у выхода, пробку ставят на другую старую пробку большего диаметра (или просто на дощечку,

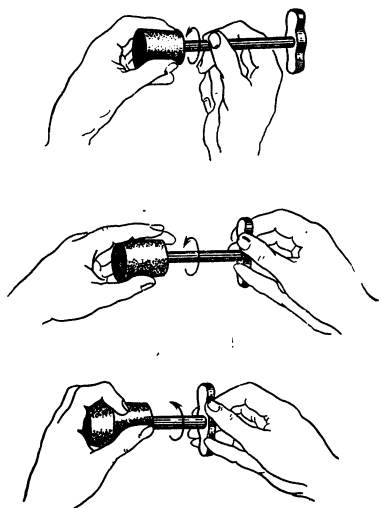


Рис. 32. Стадии сверления пробки

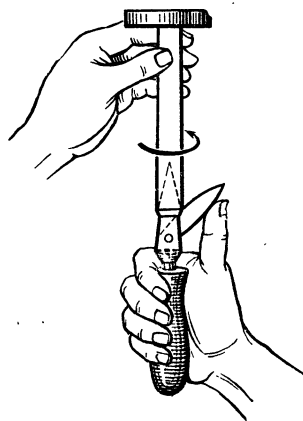


Рис. 33. Нож для заточки сверла

но не на стол или стул!), сильным нажимом вращающегося сверла прорезают ее. Сверло вынимают, удаляют из него металлическим стержнем высверленную часть пробки. При большом навыке пробку иногда сверлят с обоих концов, предотвращая образование рваных краев у выхода отверстия.

Если сверление проводят на ручном станке, сверло надежно закрепляют на узком торце пробки (точно отрегулировав вертикальное положение сверла) и специальной гайкой центрируют, а затем, вращая колесо, просверливают необходимое отверстие. Если использовалась при сверлении смазка, пробку необходимо обмыть водой (в случае раствора щелочи или глицерина) или обтереть чистой тряпкой (если смазкой были вазелин, спирт, вода). При частой работе сверла тупятся и не режут пробку, а рвут ее. Точат сверла специальным ножом (рис. 33). Сверло надевают на коническую часть ножа и, прижимая его к сверлу, неподвижно зажатому в левой руке, правой рукой вращают нож.

В лабораторной практике широко используют стеклянные пробки. Они особенно удобны в работе с агрессивными веществами при относительно высокой температуре и когда требуется большая герметичность. Стеклянные пробки всегда являются частью какого-то сосуда, прибора, установки. Они должны быть хорошо шлифованными

к горлышку. В нерабочем состоянии между пробкой и шлифом кладется кусочек бумаги, чтобы пробку «не заело».

Если пробку «заело», то ее можно открыть осторожным постукиванием со всех сторон снизу вверх деревянным молоточком (или просто дощечкой). Если же склянка содержит огнеопасные вещества или вещества, боящиеся влаги, то склянки закрепляют на одном месте, обертывают горлышко тесьмой (или толстой бечевкой в 2—3 витка) и быстро передвигают взад и вперед тесьму (бечевку), горлышко после 5—6 движений от трения нагревается и пробка легко открывается.

Работа со стеклом

Резка стекла. Для приготовления трубки или палочки заданного размера трехгранным напильником (или победитовой пластиной) делают царапину-надрез (перпендикулярно осевой линии) и, взяв труб-

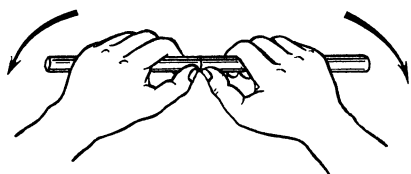


Рис. 34. Разламывание стеклянной трубки

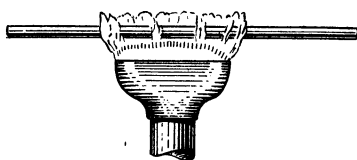


Рис. 35. Нагревание стеклянной трубки на горелке Теклю с насадкой («ласточкин хвост»)

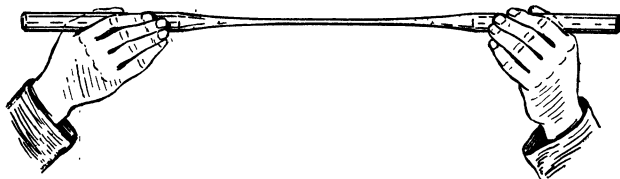


Рис. 36. Вытягивание стеклянной трубки

ку (палочку) обеими руками (рис. 34), нажимая со стороны, противоположной царапине, слегка, как бы растягивая в стороны, трубку (палочку) разламывают.

Оплавление. Концы отрезанной стеклянной трубки или палочки следует непременно оплавить. Для этого в верхнюю часть пламени горелки вносят конец трубки и, вращая ее вокруг оси, прогревают, пока стекло не размягчится и пламя не даст желтого окрашивания.

Изготовление капилляра и носика трубки. Стеклянную трубку диаметром 12—15 мм нагревают в плоском пламени горелки, создаваемом с помощью насадки («ласточкина хвоста», рис. 35). Вращая трубку, нагревают ее до ощутимого размягчения стекла, вынимают из пламени и растягивают в обе стороны до получения капилляра (рис. 36). Для изготовления носика (рис. 37) нагретую до размягчения трубку, вынув из пламени, осторожно «осаживают» (сдвигают, чтобы стенки

оттянутого носика были достаточно прочными), снова вносят в пламя, нагревая «осаженное» место до размягчения. Затем трубку из пламени удаляют и медленно растягивают до нужного диаметра. Охлаждают. Делают царапину напильником (осторожно!), и отрезанный конец носика оплавливают на несветящемся пламени до появления желтой окраски пламени. Вставляют носик (как и любую подобную деталь из стекла) в пробку, вращая ее (но не стекло!) (рис. 38).

Сгибание трубок из стекла. Медленно вращая трубку вокруг оси, нагревают ее в плоском пламени горелки с «ласточкинским хвостом» до

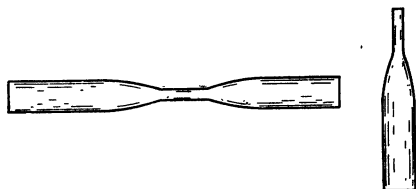


Рис. 37. Изготовление стеклянного носика

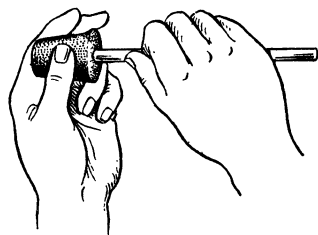


Рис. 38. Ввод трубки в отверстие, просверленное в пробке

такого состояния, чтобы трубка от собственной тяжести начинала гнуться. После этого ее быстро вынимают из пламени и легким нажимом рук сгибают под нужным углом. Выдерживают некоторое время в коптящем пламени горелки (закаляют стекло, т. е. предупреждают образование внутреннего напряжения, приводящего к растрескиванию трубки) и кладут для охлаждения на кусочек асбеста.

Запайвание конца трубки. Конец трубки нагревают при постоянном вращении в верхней части пламени горелки. При этом кронец должен заплываться и округлиться. Чтобы избежать отламывания при охлаждении утолщенного конца, трубку вынимают из пламени и осторожно вдвывают в нее ртом воздух, чтобы получить одинаковую толщину стенок заплавленного конца.

Используя описанные приемы работы со стеклом, нетрудно изготовить и промывалку (рис. 22).

Работа с газами

В лабораторной практике химического эксперимента довольно часто используют различные газы. Многие из них, например кислород, азот, аммиак, хранят в специальных баллонах из углеродистой стали при высоких давлениях, пользоваться которыми можно лишь с разрешения преподавателя и при строгом соблюдении инструкции по технике безопасности. В лабораторной практике используют переносные газометры (рис. 39). Сжиженные газы хранят в специальных сосудах Дьюара. Некоторые газы получают в лабораториях при действии жидкости на твердое вещество при помощи приборов Киппа и Дементьева.

Прибор Киппа состоит из трех шарообразных резервуаров (рис. 40). Верхний резервуар 1 по существу является шарообразной воронкой с длинным, постоянно сужающимся концом, вставленным в

средний резервуар 2 на шлифе и опускающимся почти до дна нижнего. Над верхним резервуаром устанавливается предохранительная воронка 8. Измельченное твердое вещество загружают в средний резервуар, имеющий тубус 4, который закрывают резиновой пробкой с трубкой из стекла с краном 6 для выхода и регулировки потока получаемого газа. Нижний резервуар 3 имеет также тубус 5 с хорошо закрывающейся пришлифованной стеклянной пробкой, через который сливают отработанную кислоту. Все три резервуара (средний и нижний через перетяжку 7, а верхний и нижний через конец воронки верхнего резервуара) сообщаются между собой.

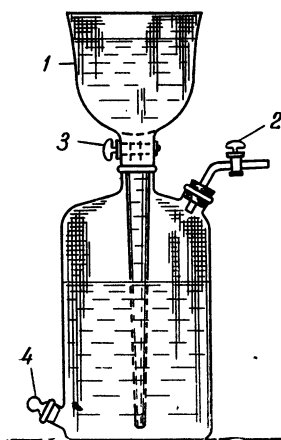


Рис. 39. Газометр

Для получения углекислого газа в средний резервуар через тубус 4 загружают измельченные куски мрамора, но так, чтобы они не проскакивали в нижний сосуд через щель, образованную концом воронки верхнего резервуара и стенкой перетяжки. Тубус 4 плотно закрывают резиновой пробкой с краном. После этого верхний резервуар заполняют раствором соляной кислоты (1:4), которая при открытом

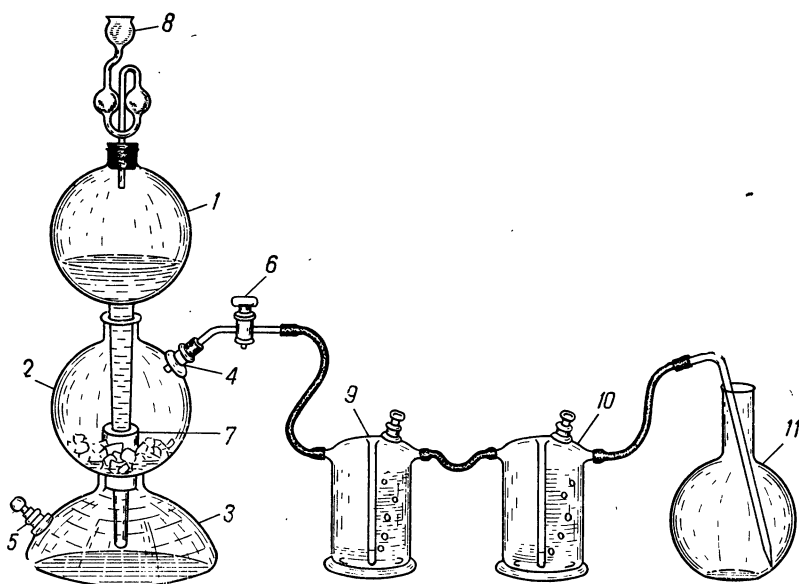
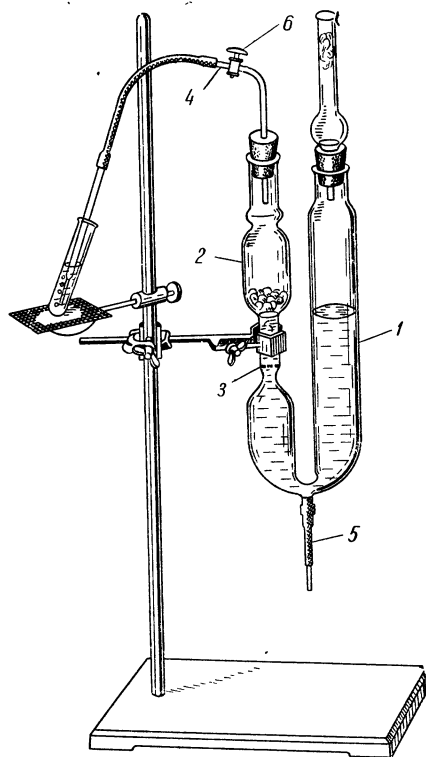


Рис. 40. Прибор (аппарат) Киппа

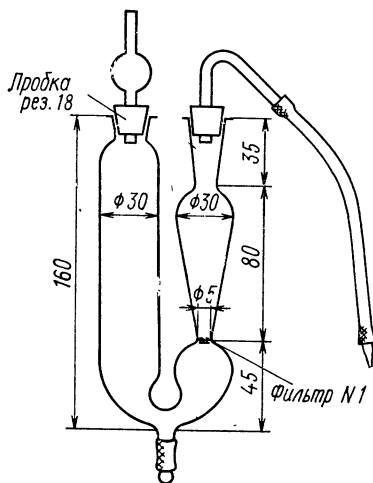
кране проходит в нижний резервуар, а из него в средний, где реагирует с мрамором. Выделяющийся углекислый газ CO_2 может быть загрязнен парами HCl и воды. Для очистки газ пропускают через склянки с насыщенным раствором бикарбоната натрия NaHCO_3 или с дистиллированной водой 9 и с концентрированной серной кислотой 10. Очищенный таким образом углекислый газ собирают в приемник 11.

С помощью прибора Дементьева часто получают сероводород, который используют в полумикрометоде для выделения осадков. Этот прибор состоит из U-образной трубки (рис. 41, а, 1), левое колено 2 посередине несколько сужено и в него помещено стеклянное или медное сито 3.

Верхние концы U-образной трубки нужно хорошо закрыть пробками. Внизу трубки имеется отверстие 5 в виде толстостенной «оливки»¹ с резиновой трубкой, плотно закрываемой стеклянной палочкой. Через отверстие сливают отработанную кислоту. Для получения сероводорода² H_2S на сито в левое колено U-образной трубки загружают кусочки сульфида железа FeS (не допускать проскакивания их через ячейки сита!), сверху которых помещают небольшой комочек ваты



а



б

Рис. 41. Прибор А. Н. Дементьева: а — в действии; б — чертеж

или марли (для очистки газа от взвешенных частиц). Затем левое колено прибора закрывают резиновой пробкой со стеклянной трубкой и пришлифованным краном 6. На стеклянную трубку 4 надевают резиновую, снабженную капиллярным стеклянным кончиком, который опускают в жидкость, и по выделяющимся пузырькам газа (1—2 в с) регулируют скорость его выделения.

Через правое колено U-образной трубки наливают разбавленную соляную (1:1) или серную (1:3) кислоту, причем столько, чтобы при

¹ Олива (оливка) — отрезок стеклянной трубки с меняющимся диаметром, позволяющим присоединять резиновые трубки разных диаметров.

² Помните, сероводород — яд! Надо избегать вдыхания его и опыты с H_2S делать только под тягой! Начало отравления — прекращение ощущения запаха H_2S . Первая помощь — вдыхание свежего воздуха. Смесь сероводорода с воздухом взрывоопасна!

равенстве уровней в обоих коленях она была над поверхностью сернистого железа.

В горло правого колена U-образной трубки через резиновую пробку вставляют хлоркальциевую трубку, наполненную натронной известью¹. Если теперь кран *б* закрыть, то в левом колене U-образной трубки вследствие выделения газа H_2S создается избыточное давление. Оно постепенно вытеснит кислоту, и реакция прекратится. Если кран снова открыть, реакция выделения сероводорода начнется опять.

Иногда тот или иной газ нужен лишь для характеристики его определенных качеств. В таких случаях, используя полумикрометод, его получают непосредственно в пробирке (рис. 42). При исследовании, например, цвета и запаха газа пробирку с реакционной смесью, из которой выделяется газ, укрепляют на штативе и через стекло пробирки (часто на фоне листочка белой фильтровальной бумаги) определяют цвет газа, а запах его устанавливают, направляя к себе газовую струю легким движением рук.

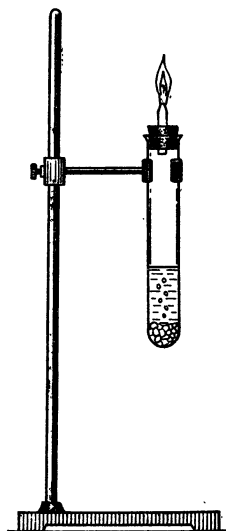
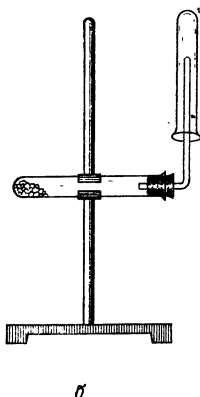
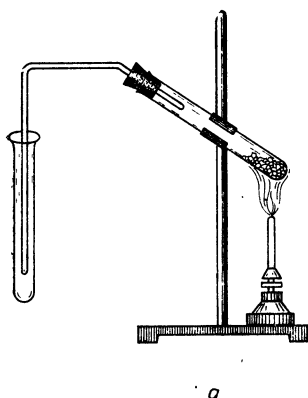


Рис. 42. Собираение газов: *а* — газ тяжелее воздуха; *б* — газ легче воздуха

Рис. 43. Прибор для наблюдения горения газа

Чтобы наблюдать горение газа, пробирку устанавливают, как показано на рис. 43, и после вытеснения из нее воздуха (7—10 с) газ зажигают.

При собирании газов в пробирки используют отношение их массы к массе воздуха (рис. 42, *а*, *б*); газы же с плотностью, близкой к воздуху и практически не растворимые в воде, собирают методом вытеснения воды (рис. 44).

Весы и взвешивание

При помощи весов определяют массу тела, сравнивая ее с массой, условно принятой за единицу.

¹ Натронной известью называют смесь $Ca(OH)_2$ с $NaOH$, которая жадно поглощает влагу и диоксид углерода. В лабораторной практике она часто применяется для поглощения углекислого газа. Получают действием концентрированного раствора $NaOH$ на свежепрокаленную CaO (1 : 2).

Студенты I курса пользуются обычно теххимическими весами, которые позволяют взвешивать до 0,01 г. В лаборатории имеются также аптечные (рис. 45) и аналитические демпферные весы (рис. 46), на которых можно взвешивать до 0,0002 г.

На рис. 47 изображены теххимические весы. Весы смонтированы на подставке, снабженной установочными винтами, которые служат для настройки весов по отвесу. Острие отвеса должно совпадать с острием неподвижного конуса. Главная часть теххимических и аналитических весов — коромысло — равноплечий рычаг I рода. В середине коромысла укреплена трехгранная призма из высококачественной стали, обращенная острием вниз. На концах коромысла на равных расстояниях от средней призмы расположены две такие же трехгранные призмы, обращенные остриями вверх. Центральной призмой коромысло

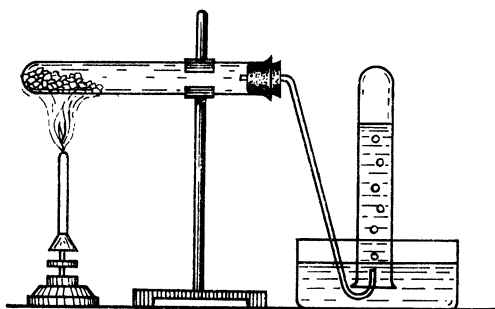


Рис. 44. Собиранье газов по методу вытеснения воды

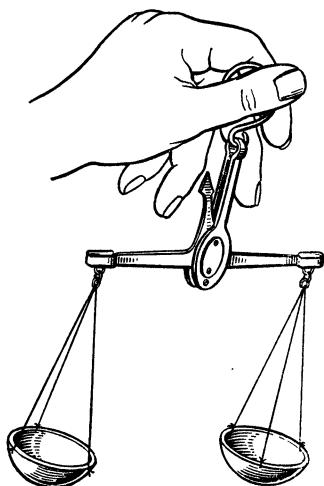


Рис. 45. Аптечные весы

опирается на площадку, которой заканчивается вертикальная опорная колонка. На крайних призмах при помощи стремян и сержек подвешиваются чашки весов. К середине коромысла прикреплена стрелка, свободный конец которой при взвешивании колеблется по шкале, прикрепленной у основания колонки. На концах коромысла имеются две балансировочные гайки, вращением которых весы корректируются до начала взвешивания.

Для сохранения чувствительности весов необходимо, чтобы острия призм не притуплялись. Особенно это важно в отношении центральной призмы. Для предохранения призм от износа в точных весах применяют так называемый арретир — приспособление, позволяющее выключать трущиеся части прибора на время, когда весы находятся в нерабочем состоянии.

В рабочее состояние весы приводят осторожным поворотом (без рывков) по часовой стрелке арретирующего устройства. Чашки, подвешенные на сержках и стременах, повисают, и коромысло с прикрепленной к нему стрелкой приходит в движение. Используя так называемый метод качания, определяют по шкале нулевую точку незагруженных весов (или «нуль весов»). Первые два качания, вызвавшие движения коромысла и прикрепленной к нему стрелки, не учитывают. Если отклонения в одну из сторон резко различаются, то с помощью балансировочных гаек (рис. 47, 9) весы нужно отрегулировать.

Правила взвешивания на технохимических весах.

1. Весы запрещается переносить с места на место; обращаться с ними следует осторожно, избегая рывков и других резких движений.

2. Перед началом работы необходимо проверить горизонтальное положение весов, используя для этого отвес (рис. 47, 10) и установочные винты (рис. 47, 8); проверить равновесие их, определяя его, плавно открыв арретирующее устройство, по отклонениям стрелки весов.

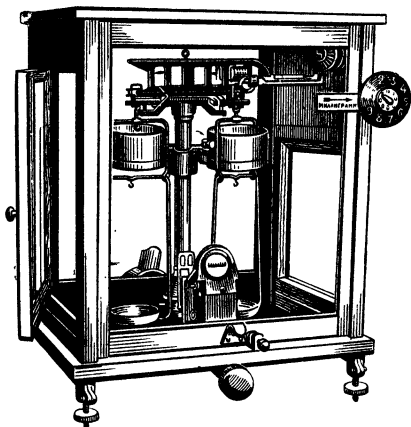


Рис. 46. Демпферные аналитические весы

Если оно отсутствует, то добиваются равновесия с помощью балансировочных гаек (рис. 47, 9). Нельзя задерживать качание стрелки и подводить ее к нулю руками.

3. На чашки весов запрещается ставить горячие или грязные предметы, а также брать разновески (гирьки) без пинцета.

4. Класть на весы разновески и взвешиваемые предметы, а также снимать их можно только при арретированных весах.

5. Взвешиваемые предметы надо класть на левую чашку и обязательно в какой-то «таре» (часовом стекле, бюксе, листочке бумаги, химическом стаканчике, склянке), предварительно определив вес тары.

6. Гирьки (разновески) кладут на правую чашку, беря пинцетом примерно одинаковую со взвешиваемым предметом, и в случае несоответствия заменяют на очередную меньшую, возвращая большую на свое место в ящичке (рис. 48). Класть разновески на чашки весов следует так, чтобы центр чашки не смещался и разновески можно было бы подсчитать, не снимая с чашки. Держать разновески в руках и класть их на стол запрещается. Это может загрязнить их и повлиять на их вес.

7. При выполнении одной работы взвешивать нужно на одних и тех же весах с одними и теми же разновесами.

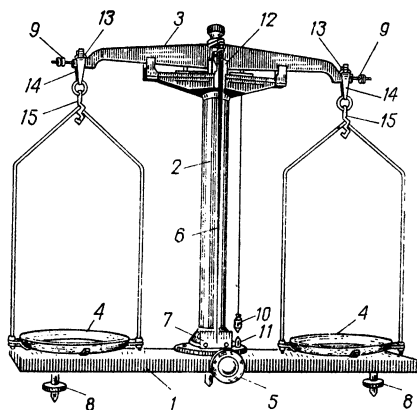


Рис. 47. Технохимические весы: 1 — подставка; 2 — опорная колонка; 3 — коромысло; 4 — чашка; 5 — ручка арретирного устройства; 6 — стрелка весов; 7 — шкала стрелочных отклонений; 8 — установочные винты по отвесу; 9 — балансировочные гайки для уравнивания пустых чашек; 10 — отвес; 11 — неподвижный конус к отвесу; 12 — центральная призма коромысла, обращенная острием вниз; 13 — призмы коромысла, обращенные остриями вверх; 14 — стремяна, на которых висят чашки весов; 15 — серьги

8. Итог взвешивания с точностью до 0,01 г записывают по числу разновесок на чашке весов, и повторно его проверяют, когда разновески снимают с чашки весов, начиная с самой крупной гирьки.

9. Как любой прибор химической лаборатории, после окончания работы весы должны быть чистыми и в полной исправности.

Точность взвешивания. Под точностью взвешивания понимают величину несовпадения результатов взвешивания с истинным весом тела.

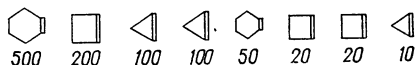
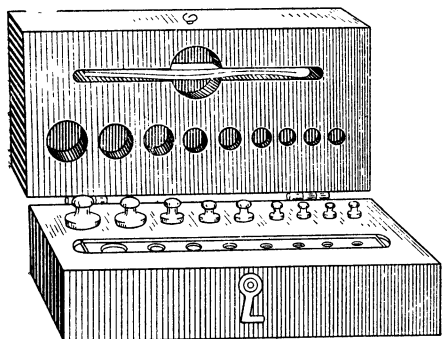


Рис. 48. Стограммовый разновес к теххимическим весам

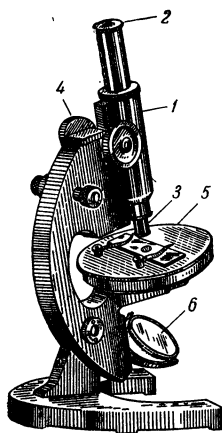


Рис. 49. Микроскоп: 1 — тубус; 2 — окуляр; 3 — объектив; 4 — кремальеры; 5 — предметный столик; 6 — зеркало

Принцип проверки заключается в том, что взвешиваемый предмет кладут на одну чашку весов (обычно на левую), а на другую (т. е. на правую) — разновески, беря их обязательно пинцетом и начиная с большей по величине. Как только коромысло примет положение, близкое к исходному (которое оно занимало без нагрузки), то добиваются такого положения для теххимических весов, когда при добавлении гирек разновеска в 0,01 г будет мала, стрелка весов отклоняется влево, а при добавлении разновески в 0,02 г — вправо.

Микроскопия

В некоторых работах, когда образуются кристаллические продукты реакции, полезно изучить форму и структуру их, провести так называемый микрокристаллоскопический анализ. Это можно сделать с помощью микроскопа (рис. 49). В практических занятиях по общей химии вполне пригоден так называемый биологический микроскоп, дающий увеличение 50—600 крат.

Порядок работы с микроскопом.

1. Установите зеркало, добиваясь хорошего освещения поля зрения микроскопа.

2. На столик микроскопа положите предметное стекло с каплей исследуемого раствора, следя за тем, чтобы нижняя поверхность стекла была совершенно сухой.

3. Глядя на микроскоп сбоку, подведите объектив на расстояние 5 мм к предметному стеклу, не допуская соприкосновения объектива с жидкостью.

4. Одним глазом смотрите в окуляр и осторожно (при помощи механизма точной наводки) поднимите тубус на расстояние, при котором появляется резкое изображение кристаллов исследуемого вещества.

По окончании работы уберите микроскоп, предметное стекло и осмотрите предметный столик и объектив. Если на столик или объектив попала капля жидкости, вытрите мягкой чистой тканью.

Термометры

Практически температуру измеряют по изменению какого-либо физического свойства тела (объема, электрического, механического, оптического, магнитного), связанного в своих изменениях определенной закономерностью. В лабораторной практике чаще всего пользуются термометрами и термopарами, которыми измеряют температуру, используя электродвижущую силу, возникающую в спаях разнородных спаянных проводников.

В жидкостных термометрах (рис. 50) в качестве рабочей жидкости используют ртуть, пентан, толуол и др. Как правило, последние подкрашены органическими красителями в красный или синий цвет. Работая с ртутными термометрами, надо соблюдать осторожность, так как пары ртути (если термометр разобьется) оказывают исключительно вредное действие на человека.

При нагревании в термометре ртуть или другая жидкость увеличивается в объеме, емкость резервуара становится недостаточной и она из резервуара поднимается по капилляру вверх. По высоте капилляра судят о температуре, которую измеряют. Так как ртуть — несмачивающая жидкость, то измеряют ее столбик по верхнему мениску.

Порядок работы и уход за термометрами.

1. Термометры хранят в специальных футлярах или в ящике стола, на дне которого подложена вата, ветошь, слой фильтровальной бумаги и т. п.

2. Жидкостные стеклянные термометры нельзя нагревать выше предельной температуры на шкале.

3. Недопустимо оставлять после работы термометры грязными. Когда они медленно остынут до комнатной температуры, их следует хорошо обтереть, если нужно, вымыть и положить на хранение в специально отведенное место.

4. При измерении температуры термометр помещают в исследуемую среду, так чтобы его резервуар и часть термометрической трубки не касались стенок и дна сосуда.

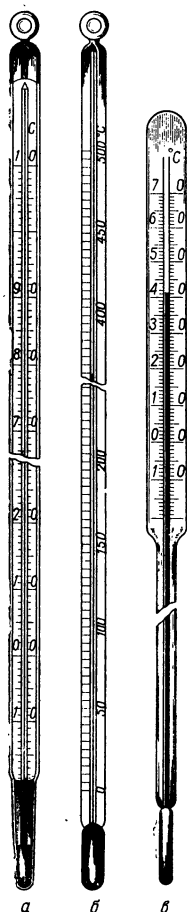


Рис. 50. Жидкостные (ртутные) термометры: а — обычный ртутный; б — палочковый газонаполненный; в — технический

5. Запрещается класть термометры на твердые предметы (кафель, металл, стекло и т. д.).

Работа с газовой горелкой и паяльной трубкой

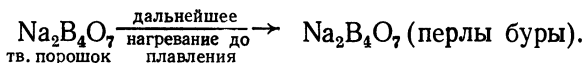
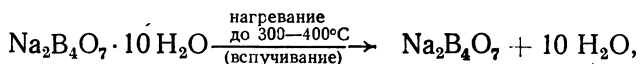
Опыт 1. Зажгите горелку Бунзена или Теклю и, регулируя поступление газа и воздуха, получите пламя: а) сильно коптящее, б) восстановительное, в) окислительное (почти не имеющее окраски). На паяльной трубке получите восстановительное и окислительное пламя.

Опыт 2. На основании изложенного в разделе «Работа со стеклом» приготовьте: а) 5 стеклянных палочек для перемешивания и 2 микрошпателя; для изготовления микрошпателя (ложечки) раскаленные добела концы стеклянной палочки сдавливают на асбесте деревянным цилиндром; б) 2 стеклянных кончика; в) 5 капилляров; г) оплавьте 4 трубки и 5 стеклянных палочек.

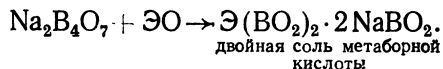
Опыт 3. Используя правила работы со стеклом и резиновыми пробками, изготовьте для своей работы промывалку. Что нужно сделать, чтобы можно было пользоваться промывалкой с горячей водой?

Опыт 4. Возьмите нихромовую проволочку (длиной 2—3 см и диаметром 1,5—2 мм) и впаяйте ее в стеклянную трубочку (длиной 4—5 см и диаметром 2—4 мм); противоположный конец стеклянной трубочки заплавьте. Охладите на асбестовой сетке приготовленную вами нихромовую проволоку со «стеклянной ручкой», а затем используйте ее в опытах 5 и 6.

Опыт 5. Сделайте из приготовленной вами нихромовой проволочки небольшую петельку. Тщательно прокалите ее. Охладите. Опустите в порошок буры и снова прокалите. Образуются так называемые перлы буры. Установите их окраску. Схему реакции образования перлов буры можно записать так:



Опыт 6. С помощью паяльной горелки или трубки получите восстановительное и окислительное пламя. Возьмите заполненную перлами буры нихромовую петельку, смочите ее и коснитесь ею порошка CaO, NiO или CdO. Введите петельку в восстановительное пламя паяльной горелки и коснитесь петелькой бесцветного пламени. С помощью паяльной горелки в случае окислительного пламени образуются перлы одного цвета, а в случае восстановительного — другого. Напишите уравнение реакции, пользуясь схемой



Вопросы

1. В практикуме широко используется полумикрометод. Чем отличается он от макро- и микрометодов; каковы его преимущества?

2. Почему нельзя выливать в раковину концентрированные кислоты и щелочи, а также растворы солей серебра?

3. Какую воду называют дистиллированной и как ее получают? Что называют бидистиллятом? Каким образом можно отличить дистиллированную воду от водопроводной?

4. В каких отработанных растворах может образоваться «гремучее» серебро (нитрид серебра Ag_3N) и чем оно опасно? Какие другие вещества в лабораторной практике могут дать взрывоопасные соединения?

5. Что называют «проскоком» пламени горелки? Как его устранить и какая горелка не образует проскока?

6. Какую максимальную температуру пламени дает паяльная горелка?

7. Нарисуйте схему частей пламени в газовой горелке. Какая в них максимальная температура и что характерно для восстановительного и окислительного пламени?

8. Что называется процессом центрифугирования? Что категорически запрещается делать при работе на центрифуге?

9. Какую посуду называют мерной или измерительной?

10. Как определить наивысшую степень чистоты стеклянной посуды?

11. Что нужно сделать, чтобы можно было пользоваться промывалкой: а) когда она заполнена горячей водой; б) когда нужно получить узкую или широкую струю воды?

12. Какая принципиальная схема конструкции лежит в основе лабораторных весов?

13. Какое физическое свойство в жидкостных термометрах используется при определении температуры?

14. Какие жидкости кроме ртути можно использовать для термометрических целей?

Запись результатов измерений

Любой эксперимент представляет такой метод эмпирического исследования, при котором, воздействуя на изучаемый объект с помощью приборов и установок, вырабатывают необходимую информацию о свойствах этих объектов или явлений.

В результате эксперимента получают как качественные, так и количественные данные. Используя качественные данные (изменение цвета, температуры, образование или растворение осадка и т. п.), приходят к определенным выводам, которые могут быть новыми, ранее неизвестными положениями, или же могут подтверждать уже установленные научные теории.

Количественные данные получаются в виде чисел, показывающих, как изменяются какие-либо свойства при изменении некоторых факторов, например: как изменяется растворимость при повышении температуры, как изменяется рН раствора при увеличении концентрации соли и т. п. Количественные экспериментальные данные после математической обработки представляют в виде графиков или выражают формулами, позволяющими точно определять свойства (или любой другой параметр изучаемой системы) при задаваемом параметре системы (в некотором интервале значений).

Опыты и эксперименты ставятся для ответа на какой-либо вопрос. При описании опытов в настоящем пособии в ряде случаев вопросы не поставлены, поэтому прежде, чем начинать выполнять опыт, следует ясно сформулировать вопрос, на который опыт дает ответ. Поэтому совершенно необходима тщательная предварительная подготовка к любой лабораторной работе по лекциям и учебникам. До начала выполнения работы в вашем рабочем журнале обязательно должен быть составлен подробный план эксперимента.

Каждый студент обязан иметь собственный рабочий журнал для записей при подготовке к эксперименту, в ходе его выполнения, для расчетов, графиков, решения задач и отчета о проделанной работе. Можно рекомендовать следующую последовательность записей в рабочем журнале:

1. Дата.
2. Название эксперимента.
3. Описание цели эксперимента.
4. Краткие теоретические обоснования.
5. Условия проведения эксперимента.
6. Предварительные расчеты.
7. Сводка формул, необходимых для расчетов.
8. Схема установки.
9. Таблицы для непосредственной записи измерений и первоначальных расчетов (заготавливаются заранее).

10. Графики с результатами измерений.
11. Подробное описание эксперимента.
12. Вычисления.
13. Таблицы и графики с результатами вычислений.
14. Выводы.
15. Краткий отчет о проделанной работе.

Прежде чем приступить к выполнению задания, следует очень внимательно прочесть описание работы в настоящем руководстве и составить краткий план предстоящего эксперимента, заготовить таблицу для записи измерений, нарисовать схемы установок или последовательности включения приборов.

Так, в работе по определению эквивалента металла следует нарисовать схемы расположения бюретки и уравнильного сосуда до начала опыта и после него. Это поможет понять, сколько воды следует залить в уравнильный сосуд и бюретку, чтобы к окончанию опыта выделяющийся газ заполнил бюретку на $2/3$ объема, а из уравнильного сосуда вода не переливалась через края.

Схемы также важны в записях о ходе эксперимента и в отчете. Схема часто лучше, чем слова, объясняет ход и идеи эксперимента.

Начинать эксперимент следует со сборки прибора или установки и приготовления всех необходимых реактивов. При этом следует строго соблюдать порядок выполнения задания, описанный в данном пособии. Однако если у вас возникнут некоторые собственные соображения, касающиеся изменения пути проведения эксперимента, немедленно обратитесь к преподавателю за советом. После совместного обсуждения ваших предложений может оказаться, что они целесообразны и с разрешения преподавателя вы можете изменить эксперимент.

В каждом эксперименте очень важно сразу же записывать все проделанные операции, происходящие явления и получающиеся числовые данные и уже потом проводить обработку результатов.

Для удобства записи чисел единицу измерения умножают на такой десятичный множитель, чтобы записываемые значения заключались в интервале от 0,1 до 100.

Цифры в тексте или в таблицах никогда не исправляйте. Неправильную цифру следует зачеркнуть, а рядом написать правильную.

Все записи должны быть четкими. Если во время эксперимента запись сделана неряшливо, то следует в той же тетради все данные переписать, представив их в виде таблицы с дополнительными столбцами для результатов математической обработки.

Нельзя записывать результаты наблюдений на черновике. Переписывание приводит к ненужной потере времени. При переписывании можно сделать ошибки и, кроме того, при переписывании происходит отбор лучших, как первоначально кажется экспериментатору, результатов. Отбор данных действительно часто бывает необходим, но при дальнейшей обработке результатов может возникнуть ситуация, когда потребуется отбор по другому принципу. Поэтому все первичные данные измерений необходимо сохранять в рабочей тетради, чтобы по ним можно было судить о правильности принципов отбора, о характере измерений и их точности.

Измерение отдельной величины необходимо повторить по крайней мере дважды. Такое повторение помогает избежать случайных ошибок и дает возможность оценить ошибку измерения.

Если проводится серия измерений пары величин x и y , то нет

никакой необходимости измерять несколько раз y при каждом значении x . Так, чтобы получить прямую зависимость x от y , можно воспользоваться двумя значениями y для двух значений x . Однако следует провести еще несколько измерений y при других значениях x , а не повторять измерения при одних и тех же значениях. Это может изменить ожидаемую прямую в кривую или выявить неожиданный скачок в точках.

Когда измеряют величины x и y , связанные нелинейной зависимостью, то для более точного определения формы кривой следует снимать показания так, чтобы точки располагались как можно ближе друг к другу. Но и в этом случае не следует повторять одни и те же измерения.

Всегда следует, если это возможно, обрабатывать результаты в ходе эксперимента. При обработке начальной части результатов часто удается обнаружить какое-либо расхождение или несоответствие, что иногда сразу же позволяет переработать методику эксперимента, внести необходимые изменения в аппаратуру.

Старайтесь всегда записывать результаты измерений в виде таблицы, причем удобнее пользоваться такими таблицами, когда значения одной и той же величины записываются в виде вертикального столбца. Вертикально расположенные цифры легче сравнивать и из них легче отбирать необходимые данные.

В первом столбце отмечают номер измерения, во втором и третьем — изменяющиеся величины. Удобнее в первых столбцах записывать величины, играющие роль аргумента (время, температура и т. п.), а в последующих — роль функции (скорость, плотность, растворимость). В верхней части каждого столбца пишется название или символ изменяющейся или измеряемой величины, а за ним после запятой указывается единица измерения. Номер таблицы записывается сверху справа (см. пример в табл. 2).

Часто благодаря таблице удается обнаружить данные, выпадающие из общего хода их изменения. Так, из сопоставления чисел третьего столбца видно, что измерение № 4 случайно и его при последующей обработке следует отбросить.

Для этой же цели очень полезно представлять результаты измерений графически. Графики, выполненные на отдельных листах, следует вклеить в рабочий журнал.

Таблица 2

№	$t, ^\circ\text{C}$	$v, \text{мл}$	Другие данные и результаты
1	0	0,02	
2	5	6,52	
3	10	13,03	
4	15	16,60	
5	20	25,60	

Вычисления

Цель количественного эксперимента состоит в получении ряда численных значений какой-либо величины. После соответствующей математической обработки полученные результаты или сравниваются с известными и делается вывод о свойствах изученного объекта, или же выражаются в виде формулы, используемой в дальнейшей работе.

Все вычисления следует проводить в рабочей тетради. Чтобы избежать ошибок при вычислениях, желательно их осуществлять несколькими способами: или на различных счетных устройствах, или

различными методами, или меняя порядок операций. Постарайтесь выработать у себя привычку определять приблизительно в уме результат и потом сравнивать его с вычисленным. Это часто помогает избежать ошибок.

Чрезвычайно удобны электронные счетные машины. Более сложные позволяют обрабатывать результаты эксперимента по введенной программе. Более простые счетные машины позволяют кроме простейших операций проводить многократные суммирование и умножения, а также находить сумму многих произведений (в методе наименьших квадратов).

Счетная линейка вполне пригодна для расчетов, когда точность вычислений ограничивается тремя-четырьмя знаками. Ее недостаток — невозможность проведения операций сложения и вычитания.

Логарифмические таблицы также очень удобны для вычислений. Наиболее часто пользуются таблицами десятичных логарифмов. Так как любое число можно представить в виде другого числа, состоящего из тех же цифр и умноженного на 10 в некоторой целой степени, то десятичные логарифмы чисел N и $N \cdot 10^k$ различаются только характеристиками и имеют одинаковые мантиссы:

$$\lg(N \cdot 10^k) = \lg N + k.$$

Поэтому в логарифмических таблицах приводятся только мантиссы логарифмов целых чисел.

Напомним правила нахождения характеристик.

1. Если число больше единицы, то его характеристика на единицу меньше числа цифр в левой части этого числа. Например:

$$\lg 12345 = 4,0914.$$

2. Если число меньше единицы и выражено десятичной дробью, то его характеристика равна взятому со знаком минус числу нулей, предшествующих первой в дроби цифре, отличной от нуля. Например:

$$\lg 0,0002 = \bar{4},3010 = -3,6990.$$

При пользовании таблицами десятичных логарифмов числа определяются с относительной ошибкой, приблизительно равной $1/10^n$, где n — число знаков мантиссы логарифмов. Поэтому четырехзначные таблицы дают результаты с четырьмя верными знаками.

Во всех вычислениях необходимо сохранять ту же точность, которая достигается в измерениях. Если измерения следует проводить как можно более точно, то излишняя точность вычислений является грубой ошибкой при обработке эксперимента. Например, при определении плотности жидкости цилиндром (точность 0,1 мл) было отмерено 8,1 мл жидкости, которая была потом взвешена на теххимических весах (точность 0,01 г), и масса оказалась равной 30,45 г. При вычислении плотности бессмысленно делить с точностью до четвертого или большего знаков:

$$d = \frac{30,45}{8,1} = 3,75925.$$

Вполне достаточно написать $d = 3,76$.

Результат любого измерения и любого эксперимента представляет собой приближенное число. Даже дробь $1/3$ в десятичной системе исчисления становится приближенной. Результат любой математической

операции с приближенными числами есть приближенное число, в котором могут появиться неверные цифры, которые следует отбросить.

Математическая операция с верной и неверной цифрами дает неверную цифру, а верной цифры с сомнительной дает сомнительную. Поэтому результат вычислений не может быть точнее самого неточного числа в серии исходных чисел. Следовательно, округлять нужно не только числа окончательных результатов, но и исходные числа и числа промежуточных расчетов.

Приближенные числа принято записывать так, чтобы ошибка последней цифры не превышала десяти единиц соответствующего разряда. Тогда все цифры записанного числа, кроме последней, будут верными. Последняя цифра будет сомнительной, а все цифры за сомнительной — неверными.

При записи окончательного результата все неверные цифры отбрасываются с соблюдением правил округления. Например, если результат измерения равен 1,2345, а ошибка 0,02, то окончательный результат будет $1,23 \pm 0,02$, т. е. отброшены две неверные цифры, оставлены две верные цифры и одна сомнительная.

Если приближенное число входит в расчетную формулу, в нем сохраняют в качестве запасной одну неверную цифру. Так, число 1,2345 превращается в 1,234, где цифра 4 запасная.

Напомним правила округления.

1. Если первая отбрасываемая цифра равна или больше пяти, то последняя сохраняемая цифра увеличивается на единицу ($1,2346 \approx 1,235$). Если отбрасываемая цифра меньше пяти, то последняя цифра остается без изменения ($1,234 \approx 1,230$).

2. При округлении целых чисел все цифры, отброшенные при округлении, заменяются множителем 10^n , где n — количество отброшенных цифр. Например:

$$12345 \approx 12 \cdot 10^3,$$

$$20234 \approx 20 \cdot 10^3,$$

$$10234 \approx 10 \cdot 10^3.$$

При округлении десятичных дробей цифры после запятой просто отбрасываются ($1,2345 \approx 1,23$). Их нельзя заменить нулями, так как нуль в конце десятичной дроби говорит о ее точности. В числе 1,25 три верные цифры, а в числе 1,250 — четыре.

При расчетах с приближенными числами следует соблюдать правила округлений результатов вычислений. Рассмотрим некоторые из этих правил.

а. При сложении и вычитании сначала все слагаемые округляются до сомнительной цифры, стоящей в высшем разряде, а затем производится сложение ($1,23 + 0,1234 + 0,01234 \approx 1,23 + 0,12 + 0,01 = 1,36$). Следует заметить, что при вычитании близких по величине чисел возможна потеря точности. Например:

$$1,2345 - 1,2334 = 0,0011.$$

В операции вычитания участвуют числа, имеющие по пять значащих цифр, а в результате получено число с двумя цифрами, из которых только одно верное. (В таком случае следует изменить или метод эксперимента или способ расчета так, чтобы операция вычитания в вычислениях отсутствовала.)

б. При умножении и делении в полученном результате должно быть столько значащих цифр, сколько их содержится в одном из исходных чисел с наименьшим количеством цифр. Поэтому все исходные числа округляются, но при этом, если это может повлиять на результат, оставляется одна запасная цифра. Например:

$$0,012345 \cdot 12,3 \approx 0,0123 \cdot 12,3 \approx 0,151.$$

в. При возведении в степень и извлечении корня у полученного числа оставляется столько цифр, сколько их имеется в основании. Например: $1,23^2 = 1,51$.

В числе, полученном после извлечения корня любой степени, оставляется столько значащих цифр, сколько их было в числе под корнем. Например: $\sqrt[3]{1,5129} = 1,2300$.

г. При логарифмировании в мантиссе полученного числа сохраняется столько значащих цифр, сколько их было в логарифмируемом числе. Например: $\lg 10,0 = 2,30$.

Всегда следует помнить, что точность результатов вычислений ограничивается точностью измерений. Математические действия дают гораздо большее число значащих цифр, чем то, которое отвечает точности эксперимента и которое зависит от различного рода ошибок.

Последовательность проведения измерений может иметь большое влияние на получаемые данные. Например, если требуется определить рН раствора каких-либо нескольких солей при постоянной комнатной температуре и предложено провести по три измерения для раствора каждой соли, то целесообразно сначала сделать по одному измерению для каждого раствора, затем еще по одному и, наконец, в третьей серии измерений опять по отдельности получить величины рН для каждого из растворов. Затем вычислить средние величины из трех измерений для каждого из растворов. Однако часто экспериментатор делает подряд все измерения для одного объекта, потом для другого и третьего. В этом случае данные могут включать в себя ошибку, вызванную изменением внешних условий (температура, давление, освещенность и т. п.). Часто на численные значения измеряемых величин может накладываться медленное и плавное изменение (дрейф) характеристик прибора и изучаемой системы, вызванное изменением температуры прибора и установки в целом, непостоянством напряжения электрических источников тока, влажностью воздуха и т. п. Желательно исключить или свести к минимуму эти влияния.

При считывании со шкалы прибора всегда записывают результат измерения конечным числом значащих цифр, т. е. всегда возникает ошибка округления.

В процессе математической обработки результатов измерений, когда вычисления ведутся с конечным числом значащих цифр, появляются ошибки в вычислении.

Случайные ошибки обнаруживаются повторением как отдельных измерений, так и эксперимента в целом. Влияния случайных ошибок на измеряемую величину избегают многократным повторением опыта в тождественных условиях, когда случайные ошибки, имея различные направления, взаимно компенсируются (при вычислении среднего значения искомой величины).

Иногда считают однократное измерение ненадежным. Однако мы очень часто пользуемся результатами единичных измерений как в быту, так и в научном исследовании, когда уверены в отсутствии случай-

ных ошибок. Следует также отметить, что большое число одинаковых измерений не приводит к заметному повышению их точности. Точность эксперимента зависит от его цели. Чтобы оценить точность эксперимента и необходимое количество измерений, дающих требуемую точность, надо познакомиться с основами теории ошибок.

Ошибки эксперимента

Целью большинства задач данного практикума является измерение какой-либо величины, и только немногие задачи требуют качественных наблюдений. Каждое измерение сопряжено с некоторой ошибкой.

Как бы правильно ни ставился опыт, при его повторении всегда оказывается, что полученные числовые данные расходятся между собой. Задача экспериментатора состоит в том, чтобы из многих чисел выбрать наиболее близкое к истинному.

Из-за несовершенства приборов и наших органов чувств каждое измерение сопряжено с некоторой ошибкой и производится только с некоторой степенью точности, поэтому в результате измерений мы получаем не истинные значения измеряемой величины, а приближенные.

Ошибки бывают двух типов — систематические и случайные. Систематические ошибки — это ошибки, остающиеся примерно постоянными на протяжении всей серии измерений. Случайными называются ошибки, изменяющиеся от опыта к опыту.

Случайные ошибки всегда сопровождают эксперимент и приводят к разбросу значений при повторных измерениях (рис. 51, а). Если же случайные ошибки накладываются на систематические, то результаты измерений будут смещены в одну из сторон относительно истинного значения (рис. 51, б). В общем случае ошибка измерения представляет собой сумму систематических и случайных ошибок.

При планировании и проведении эксперимента необходимо знать природу появления ошибок и методы их уменьшения и устранения.

Для результатов эксперимента наиболее опасны систематические ошибки, которые часто очень трудно обнаружить. Систематические ошибки могут возникать по многим причинам. Рассмотрим важнейшие из них. Систематические ошибки часто возникают из-за того, что теория изучаемого явления не совсем верна, что она является грубой и не учитывает некоторые неизвестные эффекты. Для выявления такого типа ошибок часто бывает необходимо одно и то же явление изучать различными методами. Систематические ошибки, обнаруживаемые одним методом и не устраняемые другими известными методами, могут быть обусловлены прежде неизвестным явлением и могут привести к открытию и созданию новой теории.

В ряде случаев возникновение систематической ошибки может быть вызвано недостаточной точностью измерительных приборов.

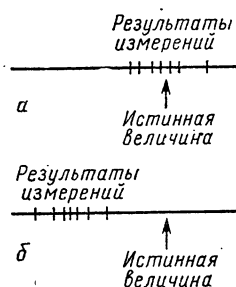


Рис. 51. Ошибки результатов измерений. Каждый штрих изображает результат одного измерения: а — имеется только случайная ошибка; б — наложение случайных и систематических ошибок

Из множества специальных методов устранения такого типа систематических ошибок наиболее важны следующие: метод двойного измерения и метод компенсации. Первый применяется, например, при взвешивании, когда ошибка возникает из-за неравенства плеч весов; при измерении мостовым способом сопротивлений из-за неточности значений сопротивлений плеч моста и т. п. Метод заключается в том, что проводятся два измерения, в которых левая и правая части прибора или схемы меняются своими местами.

В методе компенсации измерения проводятся два раза таким способом, чтобы ошибка вошла в результаты один раз с одним знаком, другой — с противоположным. Этот метод применяется при определении э. д. с. в работах с термопарами и в других случаях. Этим методом часто удается выявить систематическую ошибку, заменив знак измеряемой величины на противоположный. При измерении э. д. с. изменение полярности не должно сказываться на ее численном значении.

Если ошибка обусловлена неточными показаниями измерительных приборов, то их следует прокалибровать или отградуировать. Так, рН-метры градуируются по буферным растворам с известными значениями рН. Измерительный электрод опускают в буферный раствор, а стрелку прибора устанавливают на отметке шкалы, отвечающей рН буферного раствора. Точно таким же образом градуируют потенциометры при определении электродных потенциалов.

Ошибка измерительного прибора определяется проверкой, т. е. сравнением показаний данного прибора с показаниями более точного образцового или эталонного.

Эталонные приборы служат исключительно для проверки рабочих приборов. При проверке опыт ставят так, чтобы можно было одновременно делать отсчеты по эталонному и калибруемому (применяемому в работе) прибору. Построив график показания обоих приборов, находят величину поправок для любых показаний рабочего прибора.

Часто используется другой метод калибровки — калибровка по стандартным веществам. Так, термометры и термопары проверяют и калибруют по температурам фазовых переходов веществ. Наиболее часто используют температуру плавления льда (0°C) и температуру кипения воды (100°C). В работе по криоскопическому определению молекулярной массы растворенного вещества требуется найти понижение температуры замерзания раствора, для чего сначала измеряется температура замерзания воды, а затем температура замерзания раствора. Определение температуры замерзания воды — это и есть калибровка термометра, а отметка на шкале термометра, соответствующая этой температуре, принимается за нулевую.

Если благодаря калибровке или градуировке устанавливается величина систематической ошибки, то она называется поправкой и из результатов измерений следует вычесть величину этой поправки. Разница между нулем температуры ($^{\circ}\text{C}$) и той отметкой на шкале термометра, где остановился столбик ртути при определении температуры замерзания воды, есть систематическая ошибка, если ее не учитывать, и одновременно поправка к показаниям термометра.

Различные случайные, неучитываемые факторы приводят к случайным ошибкам. Это могут быть резкие изменения условий опыта, невнимательность экспериментатора, описки при записи показаний приборов, неправильные вычисления и т. п. При взвешивании можно перепутать разновески, неправильно записать показания прибора (осо-

бенно на приборах с разномасштабными и многоцелевыми шкалами) и т. п. Такого рода ошибки зависят от самодисциплины и внимания экспериментатора, от шума в лаборатории, от посторонних разговоров и т. п. Рекомендуется при снятии показания прибора и записи числа проверять правильность записанного, посмотрев еще раз на шкалу. Разновески на чашке весов следует пересчитывать дважды: один раз, когда они все находятся на чашке, и второй — по мере того, как их убирают с чашки весов.

Именно по этой причине, чтобы избежать случайных ошибок, каждое измерение проводят по крайней мере два раза. Если результаты сильно различаются, то делают еще несколько измерений, а «выскочившее» число просто отбрасывают.

Повторение измерений важно и потому, что можно получить два значения рН для одного и того же раствора, например 5,4 и 7,6. Студент обращается к преподавателю с вопросом, какой результат правильный. Ответить на этот вопрос невозможно. Следует измерения повторять до тех пор, пока результаты не приведут к имеющим смысл значениям.

Случайные ошибки в отличие от систематических, которые проявляются всегда в одном направлении, сохраняя одну и ту же величину, изменяются то в одном направлении, то в другом, различаясь по величине, а иногда и по знаку в каждом отдельном случае.

Одной из причин случайных ошибок могут быть качества самого экспериментатора: скорость его реакции, острота зрения, правильность цветовосприятия, степень осязания и другие факторы, в том числе неопытность, неумение работать с приборами, незнание правил измерений. Например, объемы прозрачной жидкости, смачивающей стекло, отмеряются в мерных колбах, пипетках и бюретках по нижнему краю мениска, а непрозрачной — по месту соприкосновения жидкости со стеклом. Из-за незнания этого опытный и неопытный экспериментаторы приготовят различные по концентрации растворы, получат различающиеся результаты титрования и в конечном итоге это скажется на выводах из эксперимента. При работе с термометром, цена деления которого $0,1^\circ$, показание следует записывать не с точностью до $0,1^\circ$, а с той точностью, которая может быть получена при делении на глаз одного малого деления, скажем на 5 частей, т. е. до $0,02^\circ$ (в эксперименте по криоскопическому определению степени диссоциации и молекулярной массы). То же самое относится и к снятию показаний в газовой бюретке при определении объема водорода (в работе «Эквивалент») или при работе с рН-метром или потенциометром. Следует снимать показания с той максимальной точностью, которая доступна данному экспериментатору. Очевидно, что в такого рода экспериментах конечные результаты будут зависеть от остроты зрения человека.

Типичным примером случайной ошибки может служить так называемая ошибка параллакса. При отсчете делений по шкале глаз наблюдателя должен быть расположен, как показано на рис. 52. В результате получают либо заниженные, либо завышенные значения измеряемой величины.

Наиболее серьезные ошибки при титровании возникают из-за незнания правил обращения с бюретками, пипетками и мерными колбами.

При отсчете объема прозрачной и смачивающей стекло жидкости (или объема газа, например в работе по определению эквивалента

металла) смотрят, на какое деление бюретки попадает нижний край мениска. Шкала бюретки разделена штрихами на миллилитры и их десятичные доли. Если нижний край мениска располагается между двумя малыми делениями, то оценивают сотые доли миллилитра. Для

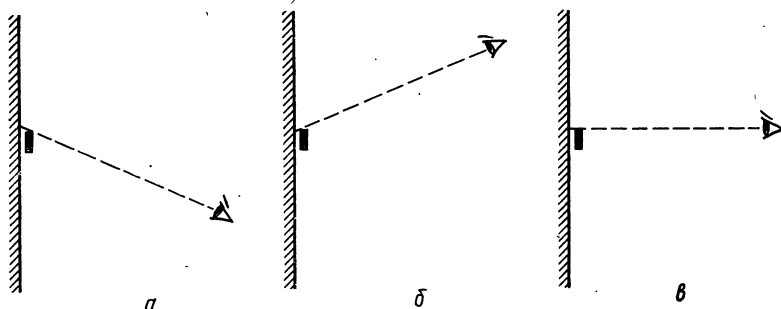


Рис. 52. Ошибка параллакса при отсчете делений по шкале: а, б — неправильные положения глаз; в — правильное

этого полезно пользоваться увеличительным стеклом. Точность отсчетов по бюретке составляет 0,02 мл. Поэтому отсчеты следует записывать с двумя десятичными знаками (например, 15,00 или 16,34, а не 16, или 16,0 или 16,3).

При отсчетах глаз должен находиться на уровне нижнего края мениска. Как видно из рис. 53, из-за неправильного расположения глаза отсчеты могут различаться на 0,2 мл. Полезно за бюреткой держать небольшое зеркало

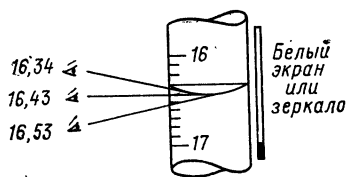


Рис. 53. Отсчеты по бюретке при разных положениях глаз

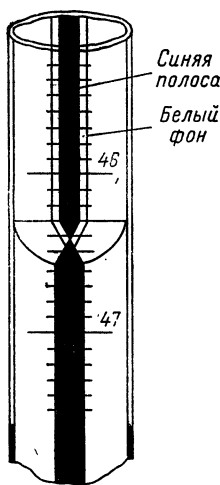


Рис. 54. Отсчеты по бюретке с цветной полосой

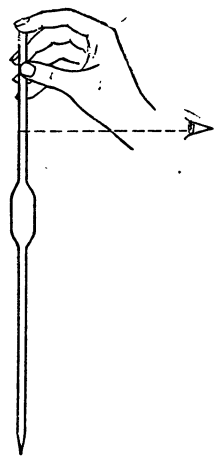


Рис. 55. Положение пипетки при установлении мениска на уровне черты

и при отсчетах так располагать глаз, чтобы ближайшее снизу к мениску деление совмещалось со своим отражением в зеркале. Такой же способ отсчета часто используется и в приборах со стрелками — и на шкале помещают зеркальную полосу и смотрят на стрелку так, чтобы она совмещалась со своим отражением.

Для большей точности отсчетов задняя стенка некоторых бюреток имеет узкую синюю полосу на белом фоне. Прозрачный мениск преломляет изображение полосы, и она как бы разрывается в одной точке (рис. 54). Именно по этой точке и производят отсчет.

Выливание жидкости из бюретки следует производить не слишком быстро, чтобы она успела стекать со стенок до начала отсчетов.

При каждом титровании уровень жидкости в бюретке обязательно устанавливается на нуле для того, чтобы уменьшить ошибки, сделанные при нанесении делений на бюретку.

Незнание правил обращения с пипетками также может быть причиной значительных ошибок при отмеривании объема жидкости. Положение глаза при установлении уровня жидкости показано на рис. 55. После того как жидкость из пипетки вытекла в другой сосуд, прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут несколько секунд, всегда одно и то же время. После этого вынимают пипетку из сосуда, не обращая внимания на оставшуюся в кончике жидкость. Выдувать эту жидкость нельзя, так как пипетка отградуирована на тот объем, который получается при свободном истечении жидкости.

Вы можете забыть, что если газ собирается под водой, то при определении его давления следует учитывать поправку на давление пара воды. Не введя этой поправки, вы совершите случайную ошибку, но, если она будет повторяться из опыта в опыт, то превратится в систематическую в проведенной вами серии измерений (но будет случайной при сравнении ваших результатов с результатами других студентов).

Оценка ошибок

На результат измерения влияют различные факторы. Это влияние проявляется в виде ошибок эксперимента, которые накладываются на значение измеряемой величины. Поэтому результат измерений в общем случае представляет собой сумму истинного значения измеряемой величины и ошибок. Исходя из этого, абсолютную ошибку Δx_i можно найти как разность между результатом измерения x_i и истинным значением измеряемой величины x :

$$\Delta x_i = x_i - x. \quad (1)$$

Так как точное значение величины x неизвестно, то вместо x подставляют или значение величины, известное по другим литературным данным, или определенное по более точному прибору, или же среднее из многих определений в данном эксперименте. Предположим, что было произведено n измерений некоторой величины x и полученные результаты измерений содержат только случайные ошибки.

Если x — точное значение измеряемой величины, а Δx_i — случайная ошибка i -того измерения, то

$$\begin{aligned} \Delta x_1 &= x_1 - x \\ \Delta x_2 &= x_2 - x \\ \Delta x_i &= x_i - x \\ \dots &\dots \dots \dots \\ \Delta x_n &= x_n - x \end{aligned} \quad (2)$$

Очевидно, что ни истинное значение измеряемой величины x , ни величина ошибки Δx_i для любого измерения x_i неизвестны.

Согласно закону нормального распределения или закону Гаусса ошибки данного ряда измерений распределяются в зависимости от своей величины.

Если по оси абсцисс отложить величины ошибок Δx , а по оси ординат — отношение числа ошибок Δn к общему числу измерений n для данной величины ошибки Δx_i , то получится кривая, выражающая закон нормального распределения (рис. 56).

Если рассматривать число Δn как число случаев проявления случайной ошибки данной величины, то отношение числа Δn к числу всех измерений n представляет собой вероятность $\frac{\Delta n}{n}$ появления ошибки

данной величины. Закон нормального распределения указывает на вероятность появления в ряду ошибок ошибки той или иной величины.

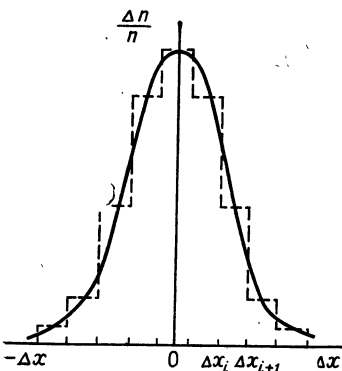


Рис. 56. Кривая нормального распределения ошибок

Кривая показывает, что наиболее вероятны случайные ошибки, близкие к нулю. По мере увеличения величины ошибки вероятность появления ошибки быстро убывает. Ошибки, равные по абсолютной величине, но противоположные по знаку, равновероятны, и ошибки различных величин симметрично группируются относительно нуля.

Изображенная кривая отвечает бесконечно большому числу измерений ($n = \infty$), при котором величины ошибок непрерывно заполняют всю область значений Δx . В случае конечного числа измерений получается не непрерывное распределение ошибок, а дискретное, тогда говорят о вероятности появления ошибки, лежащей в пределах некоторого интервала $\Delta x_i - \Delta x_{i+1}$. В этом случае непрерывная кривая превращается в ступенчатую линию. Ступенчатая линия тем ближе к кривой, чем больше произведено измерений.

Истинное значение измеряемой величины определить невозможно, но по закону нормального распределения Гаусса можно найти ее наиболее вероятное значение.

Согласно закону нормального распределения наиболее вероятному значению измеряемой величины отвечает минимум суммы квадратов случайных ошибок измерений. Следовательно, наиболее вероятное значение x измеряемой величины должно иметь такое значение, для которого сумма квадратов ошибок имеет наименьшее значение.

Чтобы найти значение x , просуммируем квадраты всех ошибок $(x_i - x)^2$:

$$(x_1 - x)^2 + (x_2 - x)^2 + \dots + (x_i - x)^2 + \dots + (x_n - x)^2 = \sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2. \quad (3)$$

Определим значение x , при котором Δx будет иметь наименьшее значение; для этого вычислим первую производную от Δx по x и приравняем ее к нулю:

$$\frac{d\Delta x}{dx} = 2(x_1 - x) + 2(x_2 - x) + \dots + 2(x_i - x) + \dots + 2(x_n - x) = 0,$$

откуда

$$x = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4)$$

Следовательно, x равен среднему арифметическому из результатов всех измерений.

Так как истинное значение измеряемой величины x неизвестно, то за ее точное значение заведомо с некоторой ошибкой принимается ее среднеарифметическое или наиболее вероятное значение x . Таким образом, наиболее вероятное значение x измеряемой величины — ее среднеарифметическое значение x .

Случайные ошибки обнаруживаются повторными измерениями. Увеличивая число измерений и вычисляя их среднее арифметическое, получают величину, которая будет все ближе и ближе к истинному значению (при обязательном отсутствии систематических ошибок).

Если в результате измерения некоторой величины x получен ряд ее значений $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$, то ошибкой отдельного измерения x_i называется разность между значением, полученным в данном измерении x , и ее средним арифметическим значением $\bar{x}$:

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}. \quad (5)$$

Среднее арифметическое ошибок отдельных измерений называется среднеарифметической ошибкой измерения

$$\overline{\Delta x} = \frac{\sum |\Delta x_i|}{n}. \quad (6)$$

Обозначение $|\Delta x_i|$ или $|x_i - \bar{x}|$ означает, что при подсчете все разности берутся со знаком плюс без учета их действительного знака. Иначе говоря, операция $\sum |\Delta x_i|$ означает, что суммируются абсолютные значения величин Δx_i .

Иногда среднюю арифметическую ошибку вычисляют не по формуле (6), а по формуле

$$\overline{\Delta x'} = \frac{\sum \Delta x_i}{\sqrt{n(n-1)}}. \quad (7)$$

Этой формулой предпочтительнее пользоваться при малом числе измерений n . При большом n различие в результатах вычисления по формулам (6) и (7) становится незаметным.

Средняя ошибка указывает только на правильность измерений, а не на их точность. Близкие значения результатов опытов не говорят еще об их правильной постановке и выполнении, потому что в них могут заключаться высокие систематические ошибки. Температуру плавления можно измерять термометром с точностью до $0,02^\circ$, однако сам термометр может быть неточным, что может привести к большой систематической ошибке.

Если измерения ненадежны, то их следует просто отбрасывать, а среднее значение вычислять из тех, которым можно доверять. Сомнительное измерение не должно влиять на результат всей работы.

В ряде случаев в качестве двух других характеристик ошибок измерений используют среднеквадратичную ошибку отдельного измерения s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x)^2}{n-1}} \quad (8)$$

и среднеквадратичную ошибку результата серии измерений

$$r = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x)^2}{n(n-1)}}. \quad (9)$$

Среднеквадратичная ошибка и среднеарифметическая ошибка связаны между собой простым соотношением

$$s = 1,25 \cdot \overline{\Delta x} \quad \text{или} \quad \overline{\Delta x} = 0,80 \cdot s. \quad (10)$$

Эти соотношения верны только при достаточно большом числе измерений (практически при $n > 30$).

Среднеарифметическая ошибка вычисляется проще среднеквадратичной, однако при малом числе измерений следует пользоваться именно среднеквадратичной ошибкой. Заметим, что при помощи среднеквадратичной ошибки легко определяется по таблицам Стьюдента так называемая доверительная вероятность, о которой здесь говорить не будет, но которая широко используется при обработке результатов научно-исследовательских работ.

Рассмотрим конкретный пример. При титровании кислотой одного и того же объема щелочи были израсходованы следующие объемы кислот: 21,35; 21,85; 21,65; 21,45; 21,70; 21,66; 21,68; 21,60; 21,65 и 21,70 мл. Расхождения могут быть объяснены неточностью отсчета, неполным вытеканием жидкости из бюретки и т. п. Это случайные ошибки. (Неправильная градуировка бюретки и мерной посуды приводит к систематическим ошибкам.)

Среднее арифметическое объема кислоты равно:

$$x = (21,35 + 21,85 + 21,65 + 21,45 + 21,70 + 21,66 + 21,68 + 21,60 + \\ + 21,65 + 21,70) \cdot \frac{1}{10} = 21,63 \text{ мл.}$$

Ошибки измерения для каждого измерения равны:

$$\begin{aligned} \Delta x_1 &= 21,35 - 21,63 = -0,28; \\ \Delta x_2 &= 21,85 - 21,63 = +0,22; \\ \Delta x_3 &= 21,65 - 21,63 = +0,02; \\ \Delta x_4 &= 21,45 - 21,63 = -0,18; \\ \Delta x_5 &= 21,70 - 21,63 = +0,07; \\ \Delta x_6 &= 21,66 - 21,63 = +0,03; \\ \Delta x_7 &= 21,68 - 21,63 = +0,05; \\ \Delta x_8 &= 21,60 - 21,63 = -0,03; \\ \Delta x_9 &= 21,65 - 21,63 = +0,02; \\ \Delta x_{10} &= 21,70 - 21,63 = +0,07. \end{aligned}$$

Если среднее значение и ошибки вычислены правильно, то сумма всех ошибок должна быть равна нулю:

$$\sum_1^n \Delta x = 0.$$

В нашем расчете $\sum \Delta x = +0,01$, что объясняется округлением среднего значения.

Среднее значение ошибки всей серии опытов равно:

$$\overline{\Delta x} = \frac{\sum |\Delta x_i|}{n} = \frac{0,28+0,22+0,02+0,18+0,07+0,03+0,05+0,03+0,02+0,07}{10} = \\ = \frac{0,97}{10} \approx 0,10 \text{ мл.}$$

Среднеквадратичная ошибка отдельного измерения составляет

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,28^2 + 0,22^2 + 0,02^2 + 0,18^2 + 0,07^2 + 0,03^2}{10-1} + \\ + \frac{0,05^2 + 0,03^2 + 0,02^2 + 0,09^2}{10-1}} = \sqrt{\frac{0,1773}{9}} = 0,14 \text{ мл.}$$

Среднеквадратичная ошибка результата данной серии измерений равна:

$$r = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x)^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{0,1773}{10 \cdot 9}} = \sqrt{0,00197} = 0,044 \text{ мл.}$$

Как видно из расчета, значения ошибок некоторых опытов (1, 2 и 4) значительно превышают среднеквадратичную ошибку серии измерений. По-видимому, экспериментатор допустил в этих измерениях грубые ошибки. Так как эти опыты приходится на начало измерений, можно предположить, что ошибки связаны с неопытностью при выполнении операции титрования.

В математической статистике принято считать грубыми ошибками те, для которых

$$\overline{\Delta x} > 3r. \quad (11)$$

Измерения с грубыми ошибками ($\Delta x > 3r$ или $\Delta x > 0,044 \cdot 3 = 0,132$) следует отбросить, а для оставшихся данных произвести вторичный расчет.

Отбросим 1-, 2- и 4-е измерения. Снова вычислим среднее:

$$\bar{x} = (21,65 + 21,70 + 21,66 + 21,68 + 21,60 + 21,65 + 21,72) \cdot \frac{1}{7} = 21,67 \text{ мл.}$$

Вычислим ошибки отдельных измерений:

$$\begin{aligned} \Delta x_3 &= 21,65 - 21,67 = -0,02; \\ \Delta x_5 &= 21,70 - 21,67 = +0,03; \\ \Delta x_6 &= 21,66 - 21,67 = -0,01; \\ \Delta x_7 &= 21,68 - 21,67 = +0,01; \\ \Delta x_8 &= 21,60 - 21,67 = -0,07; \\ \Delta x_9 &= 21,65 - 21,67 = -0,02; \\ \Delta x_{10} &= 21,72 - 21,67 = +0,05. \\ \Sigma \Delta x &= -0,03. \end{aligned}$$

Среднеарифметическая ошибка

$$\Delta x = (0,02 + 0,03 + 0,01 + 0,01 + 0,07 + 0,02 + 0,05) \cdot \frac{1}{7} = 0,03 \text{ мл.}$$

Среднеквадратичная ошибка отдельного измерения теперь будет равна:

$$s = \sqrt{\frac{0,02^2 + 0,03^2 + 0,01^2 + 0,01^2 + 0,07^2 + 0,02^2 + 0,05^2}{7-1}} = \\ = \sqrt{\frac{0,0093}{6}} = \sqrt{0,00155} = 0,04 \text{ мл.}$$

Среднеквадратичная ошибка результата серии измерений

$$r = \sqrt{\frac{0,0093}{7(7-1)}} = \sqrt{\frac{0,0093}{42}} = 0,02 \text{ мл.}$$

Среднее значение серии измерений с учетом среднеквадратичной ошибки серии измерений в данном эксперименте

$$\bar{x} = 21,67 \pm 0,02 \text{ мл.}$$

На шкале бюретки отсчеты могут быть сделаны с точностью до 0,02 мл. Средняя квадратичная ошибка совпадает с точностью отсчетов, что указывает на удовлетворительную точность измерений. Если средняя квадратичная ошибка оказывается больше точности самого неточного измерения, то это свидетельствует о недостаточной точности эксперимента. В этом случае для уменьшения средней квадратичной ошибки следует повторить измерения, увеличить их число и тщательнее снимать показания приборов.

Мы не будем останавливаться на других методах оценки ошибок эксперимента. Заметим, что в настоящее время пользуются целым рядом других характеристик ошибок эксперимента. Важнейшие из них следующие:

1. Среднеквадратичное отклонение или стандартное отклонение

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}. \quad (12)$$

2. Стандартная ошибка среднеарифметической (или просто стандартная ошибка)

$$E = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n(n-1)}}. \quad (13)$$

Иногда E называют погрешностью среднеквадратичного отклонения.

3. Дисперсия

$$D = \sigma^2. \quad (14)$$

Рассмотрим следующий пример. Пусть в результате измерений получены значения некоторой величины $x = 10, 11, -3, 14, 28$. Вычисляем сумму $x: \sum x = 50$.

Среднее арифметическое

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = \frac{50}{5} = 10.$$

Вычисляем сумму квадратов x^2 :

$$\Sigma x_i^2 = 10^2 + 11^2 + (-3)^2 + 14^2 + 18^2 = 750.$$

Квадрат суммы x равен

$$(\Sigma x_i)^2 = 50^2 = 2500.$$

Среднеквадратичное отклонение

$$\sigma = \sqrt{\frac{750 - \frac{2500}{5}}{5 - 1}} = \sqrt{\frac{250}{4}} = 7,91.$$

Дисперсия $D = \sigma^2 = 7,91^2 = 62,5$.

Погрешность среднеквадратичного отклонения

$$E = \frac{7,91}{\sqrt{5}} = \frac{7,91}{2,236} = 3,54.$$

Мы не будем обсуждать смысл рассмотренных оценок измерений. Вы их узнаете из курсов высшей математики и теории вероятностей, но обязательно будете иметь с ними дело при изучении дисциплин по специальности и в будущей научно-исследовательской работе.

Для более легкого запоминания порядка расчетов при элементарной оценке ошибок измерений приведем последовательность необходимых вычислений.

Порядок расчетов при простейшей оценке ошибок эксперимента следующий:

1. Среднее арифметическое всех значений

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}.$$

2. Ошибка каждого отдельного измерения:

$$\Delta x_1 = x_1 - \bar{x}_1$$

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}.$$

3. Средняя абсолютная ошибка измерения

$$\Delta \bar{x} = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2 + \dots + \Delta x_n}{n} \quad \text{или} \quad \Delta \bar{x}' = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2 + \dots + \Delta x_n}{n(n-1)}.$$

4. Средняя относительная ошибка измерения

$$\varepsilon = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \quad \text{или} \quad \varepsilon = \frac{\Delta \bar{x}'}{\bar{x}} \cdot 100\%.$$

Об относительных ошибках будет сказано ниже.

5. Среднеквадратичная ошибка отдельного измерения

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma (\Delta x)^2}{n-1}}.$$

6. Среднеквадратичная ошибка результата серии измерений

$$r = \sqrt{\frac{\Sigma (\Delta x)^2}{n(n-1)}}.$$

7. Отбросить измерения с грубыми ошибками.

8. Провести повторно все перечисленные измерения и выразить среднее значение серии измерений с учетом среднеквадратичной ошибки: $\bar{x} = \bar{x} \pm r$.

9. Среднеквадратичное отклонение

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}}{n}.$$

10. Стандартная ошибка среднеарифметической

$$E = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}.$$

11. Дисперсия $D = \sigma^2$.

Все описанные математические операции возможны только для случайных, но не систематических ошибок. Теория ошибок строится на основе теории вероятностей, поэтому для оценки ошибок необходимо многократное повторение измерений в идентичных условиях. Для того чтобы оценить ошибку эксперимента, необходимо собрать результаты, полученные целой группой студентов (10—20 человек), и, пользуясь этими данными, произвести все рассмотренные выше операции. Так следует поступать при выполнении всех количественных задач практикума.

До сих пор говорилось только об абсолютных значениях ошибок. Однако они недостаточны для характеристики точности измерения, так как не связаны с абсолютным значением определяемой величины. Для этого пользуются относительными ошибками.

Относительной ошибкой измерения называется отношение величины абсолютной ошибки x к точному значению измеряемой величины, выраженное в процентах:

$$\varepsilon = \frac{x_i - x}{x} \cdot 100\% = \frac{\Delta x_i}{x} \cdot 100\%. \quad (15)$$

Так как точное значение измеряемой величины неизвестно, вместо нее берут ее среднеарифметическое по серии измерений. Часто за точное значение измеряемой величины принимают ее значение, определяемое по табличным данным или по литературным источникам.

Например, в задании по определению эквивалента было найдено два значения эквивалента: 9,5 и 9,9. Среднее этих значений равно 9,7. Это число позволяет вычислить ошибку по отношению к теоретическому (табличному) значению эквивалента, равному $\frac{26,97}{3} = 8,99 \approx 9,0$:

$$\text{ошибка} = \frac{\varepsilon_{\text{теор}} - \varepsilon_{\text{эксп}}}{\varepsilon_{\text{теор}}} \cdot 100 = \frac{9,0 - 9,7}{9,0} \cdot 100 = 3,3\%.$$

Понятие ошибки тесно связано с понятием точности измерений: чем меньше ошибка, тем выше точность. В качестве одной из характеристик точности можно пользоваться относительной ошибкой.

Пусть линейкой измеряется длина отрезка в 200 мм. Отсчеты производятся с точностью 0,2 мм. В этом случае относительная ошибка составляет

$$\varepsilon = \frac{0,2 \cdot 100}{200} = 0,1\%.$$

Если же измерять длину в 20 мм, то относительная ошибка будет иметь другое значение:

$$\varepsilon = \frac{0,2 \cdot 100}{20} = 1\%.$$

Следовательно, абсолютная ошибка одинакова при этих двух измерениях, а относительная отличается в 10 раз, причем в первом случае точность измерений выше, чем во втором.

Измерением какой-либо величины называется операция, в результате которой узнают, во сколько раз измеряемая величина больше или меньше соответствующей величины, принятой за единицу. Поэтому точность измерения определяется той наименьшей частью единицы меры, с которой с уверенностью в правильности результатов можно произвести измерение.

Обычно в физико-химических измерениях степень точности составляет 0,1% измеряемой величины.

Взвешивая какое-либо тело массой 200 г на аналитических весах, достигают точности взвешивания до 0,002 г; это означает, что найденная масса отличается от истинной массы тела менее чем на 0,0002 г. Степень точности

$$\varepsilon = \frac{0,0002 \cdot 100}{200} = 0,001\%.$$

При помощи обыкновенного термометра можно отсчитывать по шкале температуру с точностью до 0,1°; если измерение температуры составляет 5°, то степень точности будет равна:

$$\varepsilon = \frac{0,1 \cdot 100}{5} = 2\%.$$

Все приборы для количественных измерений имеют шкалы, градуированные в единицах или долях единиц измеряемых величин. Когда ширина деления составляет примерно 1 мм, точность отсчета на глаз равна не менее трети деления. В тех случаях, когда ширина деления шкалы меньше 1 мм, следует для увеличения точности измерений пользоваться увеличительным стеклом.

Наиболее часто для измерения времени применяют секундомеры с ценой деления 0,1 с. Ошибка этих секундомеров равна цене деления. Точность отсчета зависит от быстроты включения и выключения секундомера и составляет примерно 0,3 с. Таким образом, ошибка может достигать 0,1+0,3=0,4 с. Если измеряется интервал времени в 1 мин, то степень точности составит:

$$\varepsilon = \frac{0,4 \cdot 100}{60} = 0,7\%.$$

Если же измеряется интервал времени в 10 мин, то

$$\varepsilon = \frac{0,4 \cdot 100}{600} = 0,07\%.$$

Именно поэтому для повышения точности измерений стремятся иметь дело с большими значениями измеряемой величины (что далеко не всегда возможно). Так, для повышения точности взвешивания следует или брать максимально большие навески, но взвешивать в минимальной по массе таре, или же пользоваться наиболее чувствительными

весами (но это неминуемо потребует уменьшения массы взвешиваемого тела). Для повышения точности измерения изменения температур следует так спланировать эксперимент, чтобы температура изменялась на возможно большее число градусов, и использовать наиболее точный термометр. То же самое касается измерений интервалов времени.

Точность эксперимента зависит от цели. Однако всегда стремятся добиться максимальной точности. Точные измерения позволяют обнаружить расхождения с теоретическими представлениями, а это может привести к новым открытиям и к новым теориям.

Криоскопическое определение молекулярной массы растворенного вещества может служить примером того, что большая точность при взвешивании не играет важной роли. Молекулярная масса M определяется по формуле

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta t_{\text{зам}}},$$

где K — криоскопическая постоянная ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86^\circ$); g — масса растворенного вещества, г; G — масса растворителя, г; $\Delta t_{\text{зам}}$ — наблюдаемое понижение температуры замерзания, $^\circ\text{C}$.

Так как величина M прямо или обратно пропорциональна другим величинам, входящим в эту формулу, то ошибка (в %) каждой из них вызовет точно такую же ошибку в конечном значении M . Наиболее неточным в этом методе является определение $\Delta t_{\text{зам}}$, так как это небольшая разность двух отсчетов температуры. Значение $\Delta t_{\text{зам}}$ обычно составляет $\sim 0,3^\circ$. Отсчет по шкале термометра, у которого шкала разделена на десятые доли градуса, сопряжен с ошибкой $\pm 0,02^\circ$. Если учесть, что при неблагоприятных условиях оба отсчета будут связаны с ошибкой, направленной в одну и ту же сторону, то ошибку в значении $\Delta t_{\text{зам}}$ следует оценить в $\pm 0,04^\circ$, что соответствует степени точности измерения

$$\frac{0,04 \cdot 100}{0,3} \approx 10\%.$$

Поэтому в варианте работы, описанной в практикуме, степень точности определения молекулярной массы составляет $\sim 10\%$. Значит, g и G не следует взвешивать с особо высокой точностью, так как значение M от этого не станет более точным. Массу растворенного вещества (0,2—0,4 г) достаточно определить с точностью до 0,02 г, а массу растворителя (30—50 г) — с точностью до одного грамма. (Чтобы не внести дополнительной ошибки, массы веществ берутся с точностью, на порядок большей.)

Использование специальных термометров, так называемых термометров Бекмана, позволяет определять Δt примерно в 10 раз точнее, и тогда точность взвешивания должна быть повышена также в 10 раз (масса растворенного вещества определяется с точностью до 0,002, а растворителя — до 0,1 г). Но и в этом случае применение точных аналитических весов необязательно.

Всегда необходимо знать, достаточно ли точен экспериментальный результат, можно ли на него полагаться. Поэтому экспериментатор должен указывать величину ошибки измерения.

Обычно измеряют целый ряд величин, которые после соответствующих математических выкладок дают требуемый результат. При этом ошибка окончательного результата определяется ошибками первона-

чальных величин. Поэтому очень важно, чтобы точность измерения первоначальных величин была одинаковой. Никогда нет смысла стремиться точно измерить одну из величин, если другие измеряются менее точно, а результат вычисляется из комбинации всех величин.

По известным ошибкам, которые допущены при измерении величин, входящих в результат, можно определить и ошибку самого результата. Рассмотрим несколько примеров. Пусть результат эксперимента x выражается суммой двух измеренных величин A и B . Абсолютная ошибка измерения величины A равна ΔA , а величины B — ΔB . Тогда

$$x \pm \Delta x = (A \pm \Delta A) + (B \pm \Delta B).$$

Ошибки ΔA и ΔB могут быть любого знака, но их следует рассчитывать, рассматривая наиболее невыгодный случай. При сложении двух величин A и B наибольшая ошибка получается, если ошибки измерения величин A и B будут одного знака (в случае вычитания величин — если их ошибки будут разного знака). Абсолютная ошибка Δx измерений величины x (как в случае сложения, так и вычитания) будет равна сумме абсолютных ошибок измерений величин A и B :

$$\Delta x = \Delta A + \Delta B.$$

Относительная ошибка для суммы двух измерений выражается формулой

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A + B}.$$

Аналогично рассуждая, получаем относительную ошибку для разности $x = A - B$:

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A - B}.$$

Формула для разности очень интересна.

Если мы измеряем какую-либо величину, равную разности двух величин, то относительная ошибка измерения тем больше, чем ближе значения измеряемых величин. В случае очень большой вычисленной относительной ошибки следует так изменить эксперимент, чтобы операция вычитания измеряемых величин была заменена на операцию сложения.

Абсолютная ошибка произведения x двух измеряемых величин A и B с абсолютными ошибками ΔA и ΔB вычисляется следующим образом:

$$x \pm \Delta x = (A \pm \Delta A)(B \pm \Delta B) = AB \pm A\Delta B \pm B\Delta A \pm \Delta A \cdot \Delta B.$$

Произведением $\Delta A \cdot \Delta B$ можно пренебречь. Тогда

$$x \pm \Delta x = AB \pm A\Delta B \pm B\Delta A$$

и

$$\Delta x = A\Delta B + B\Delta A.$$

Следовательно, абсолютная ошибка произведения равна сумме произведений абсолютной ошибки первого множителя на второй множитель и ошибки второго множителя на первый.

Для вычисления относительной ошибки рассмотрим наиболее невыгодный случай, когда обе ошибки ΔA и ΔB имеют одинаковый знак.

Тогда

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{x} = \frac{A\Delta B + B\Delta A}{AB} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}.$$

Из этого следует, что относительная ошибка произведения равна сумме относительных ошибок множителей.

Абсолютная и относительная ошибки частного вычисляются сложнее. Приведем уже готовые формулы. Если

$$x = \frac{A}{B}, \text{ то } \Delta x = \frac{B\Delta A + A\Delta B}{B^2}$$

и

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{x} = \frac{B\Delta A + A\Delta B}{B^2} \cdot \frac{B}{A} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}.$$

Следовательно, абсолютная ошибка частного равна сумме произведений абсолютной ошибки числителя на знаменатель и абсолютной ошибки знаменателя на числитель, деленной на квадрат знаменателя. Относительная ошибка частного, как и произведения, равна сумме относительных ошибок измеряемых величин.

Формулы вычисления абсолютных и относительных ошибок для других математических операций приведены в табл. 3.

Таблица 3

№	Математическая операция	Ошибка	
		абсолютная	относительная
1	$x = A + B + C$	$\Delta x = \Delta A + \Delta B + \Delta C$	$\varepsilon = \frac{\Delta A + \Delta B + \Delta C}{A + B + C}$
2	$x = A - B$	$\Delta x = \Delta A + \Delta B$	$\varepsilon = \frac{\Delta A + \Delta B}{A - B}$
3	$x = n \cdot A$	$\Delta x = n \cdot \Delta A$	$\varepsilon = \frac{\Delta A}{A}$
4	$x = A \cdot B \cdot C$	$\Delta x = A \cdot C \cdot \Delta B + B \cdot C \cdot \Delta A + A \cdot B \cdot \Delta C$	$\varepsilon = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta C}{C}$
5	$x = \frac{n}{A}$	$\Delta x = \frac{n}{A^2} \Delta A$	$\varepsilon = \frac{\Delta A}{A}$
6	$x = \frac{A}{B}$	$\Delta x = \frac{A \cdot \Delta B + B \cdot \Delta A}{B^2}$	$\varepsilon = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$
7	$x = A^n$	$\Delta x = n \cdot A^{n-1} \cdot \Delta A$	$\varepsilon = n \frac{\Delta A}{A}$
8	$x = \sqrt[n]{A}$	$\Delta x = \frac{1}{n} A^{\frac{1}{n}-1} \Delta A$	$\varepsilon = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta A}{A}$
9	$x = A^B$	—	$\varepsilon = B \left(\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B} \right)$
10	$x = \ln A$	$\Delta x = \frac{\Delta A}{A}$	—
11	$x = \lg A$	$\Delta x = 0,434 \frac{\Delta A}{A}$	—

Если требуется вычислить ошибки в более сложных действиях, то действие разделяют на несколько более простых. Сперва для них вычисляют ошибки, а потом для всего действия в целом. Например, вычислим ошибки в действии:

$$x = \frac{A+B}{C}.$$

Заменим $A+B$ на D . Тогда

$$x = \frac{D}{C}.$$

Сперва найдем ошибки для $D=A+B$:

$$\Delta D = \Delta A + \Delta B.$$

Теперь найдем ошибки для всего выражения в целом:

$$\Delta x = \frac{D\Delta C + C\Delta D}{C^2} = \frac{(A+B)\Delta C + C(\Delta A + \Delta B)}{C^2},$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A+B} + \frac{\Delta C}{C}.$$

В качестве примера рассмотрим вычисление ошибки при определении нормальности раствора N_x титрованием по формуле

$$N_x \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

$$N_x = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}.$$

Объем V_2 был отмерен пипеткой $V_2=20$ мл. Относительная ошибка в определении объема $\frac{\Delta V_2}{V_2} = \frac{0,05}{20} \approx 0,0025$ (0,3 %). Раствор для титрования имел нормальность $N_2=0,203$ н, ошибка в определении которой составила 0,002, т. е. $N_2=0,203 \pm 0,002$ н. При титровании было израсходовано $V_1=22,5$ мл раствора, титрование производилось бюреткой с точностью 0,05 мл.

Относительная ошибка в определении N_x составляет:

$$\frac{\Delta N_x}{N_x} = \frac{\Delta N_2}{N_2} + \frac{\Delta V_2}{V_2} + \frac{\Delta V_1}{V_1} = \frac{0,002}{0,203} + \frac{0,05}{20} + \frac{0,05}{22,5} = 0,0146,$$

$$N_x = \frac{0,203 \cdot 20}{22,5} = 0,180,$$

$$N_x = 0,180 \pm 0,014 \text{ н.}$$

Определять ошибку вычислений следует лишь тогда, когда необходимо указывать точность полученного результата. При вычислениях без указания ошибки достаточно делать вычисления с числом знаков на один больше, чем требуется в результате, а затем округлять до нужного количества знаков.

Определение ошибок эксперимента имеет чрезвычайно важное значение в научном эксперименте, так как показывает действительное значение результата эксперимента и позволяет произвести анализ путей повышения его точности.

Графики

Наблюдение и эксперимент — основные средства познания окружающего нас мира. Во многих случаях эксперимент — единственное средство определения численных значений свойств веществ и параметров процессов. Для получения первоначальных представлений о характере процесса величины непосредственных результатов эксперимента сводят в таблицы и изображают в виде графиков. В дальнейшем, по мере вовлечения числовых данных в различные расчеты, также строят графики.

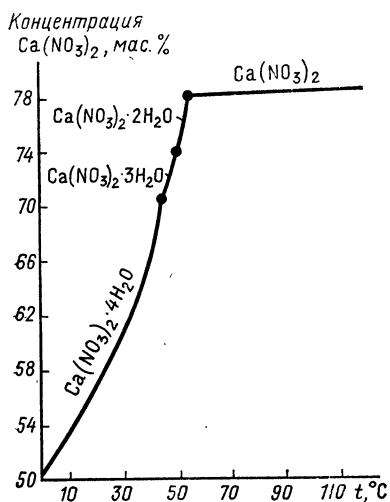


Рис. 57. Растворимость нитрата кальция в воде

мате

Графики и схемы представляют собой наиболее простой, наглядный и эффективный способ передачи другому человеку полученной и обработанной информации. График или схема заменяет длинные и сложные объяснения, но в основном главное назначение графика — выявление некоторых эффектов и явлений, не обнаруживаемых при изучении числового материала, и получение данных для интересующих условий в изученном интервале.

На рис. 57 изображена зависимость растворимости нитрата кальция от температуры. Только благодаря графику можно столь наглядно описать различное влияние температуры на растворимость

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. На графике четко видны температуры перехода различных кристаллогидратов в водных растворах. При помощи графика легко оценить величину растворимости при любой температуре в интервале изученных температур (0—120 $^\circ\text{C}$).

В практике химического эксперимента графиками пользуются в основном для наглядного изображения результатов измерений. Иногда рекомендуют строить графики для определения некоторых величин — значений измеряемой величины как в интервале проведенных измерений (интерполяция), так и за его пределами (экстраполяция), а также чтобы найти наклон прямой или отрезок, отсекаемый ею на оси ординат. Однако в научной работе для этой цели графики почти не используются, а необходимые данные вычисляются, задавая значения в формулу зависимости, определяемую на основании экспериментальных данных (например, по методу наименьших квадратов).

Графики строят также для более легкого поиска неправильных измерений и нахождения мест изменения наклона кривых, максимумов или минимумов. По графикам удобно сравнивать экспериментальные данные с теоретически ожидаемыми или с данными других авторов.

Графиками пользуются также для установления соотношения между двумя величинами. Например, градуируя термометр или термопару по более точному прибору, строят график зависимости показаний образцового и градуируемого приборов. В дальнейшем по показаниям

отградуированного прибора, пользуясь графиком, находят точные значения измеряемой температуры.

Рассмотрим простой случай графического изображения изменения некоторой величины как функции одной переменной: $y=f(x)$. На лист миллиметровой бумаги наносят две прямоугольные оси координат (рис. 58). На одну из осей, например вертикальную, ось ординат, наносят значения y , а на другую — горизонтальную, ось абсцисс — соответствующее значение x . Обычно на графиках принято по горизонтальной оси (ось абсцисс, ось x) откладывать независимую переменную, т. е. величину, задаваемую самим экспериментатором, а по вертикальной оси (ось ординат, ось y) — определяемую величину. Другими словами, по горизонтальной оси откладывается функция причины изменения, а по вертикальной — функции следствия изменения.

На осях координат указывается название или символ величины и рядом, после запятой — единица измерения, причем десятичный множитель относится к единице измерения.

При нанесении шкалы на оси координат необязательно начинать их с нулевого значения (если не собираются производить экстраполяцию на нулевое значение).

Необязательно все деления на осях координат подписывать. При изучении графика часто оказывается более удобным, когда они подписаны через одно или несколько. Желательно, чтобы числа, написанные у делений, содержали столько значащих цифр, сколько допускает точность данных.

Когда на графике наносят экспериментальные точки, то их числовые значения не записывают ни на осях координат, ни рядом с точкой. Можно карандашом ставить легкий штрих на осях координат для более легкого определения положения точки.

Масштабы на координатных осях следует выбирать так, чтобы координаты любой точки на графике определялись легко и быстро без ненужных расчетов. Наиболее удобно расстояние между двумя соседними делениями выбрать так, чтобы оно составляло одну, две, пять, десять единиц измеряемой величины или же равнялось тем же числам, умноженным на постоянный множитель $10^{\pm n}$, где n — целое число (рис. 59). Другими масштабами пользоваться не следует, так как тогда при нанесении точек придется производить ненужные арифметические подсчеты.

Масштаб должен быть таким, чтобы экспериментальные точки не сливались друг с другом и, по возможности, располагались по диагонали графика, т. е. таким образом, чтобы угол наклона кривых на графике был близок 45° (рис. 60).

Масштаб должен примерно отражать точность измеренных величин. Если же одна из величин определена с небольшой точностью, то для изображения ее не следует выбирать большой масштаб. Масштабы на осях целесообразно выбирать так, чтобы ошибка измерений соответствовала на графике не более, чем одному наименьшему делению. В то

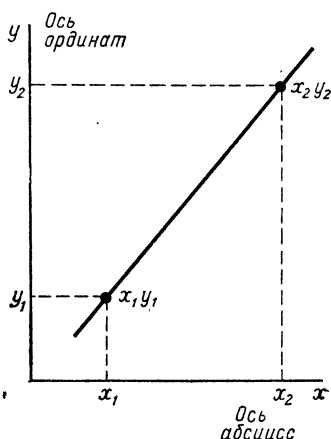


Рис. 58. Оси координат и нанесения точек x_i, y_i

же время масштаб должен быть подобран так, чтобы было легко делать отсчеты на кривых, так как это влияет на форму кривой. На рис. 61 показано, как сказывается выбор масштаба на внешнем виде кривой. При неправильно выбранном масштабе кривую можно пред-

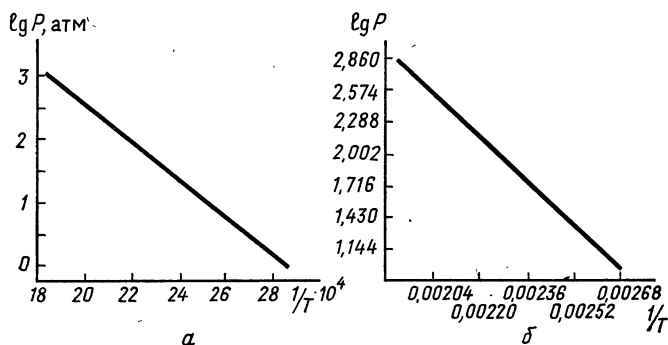


Рис. 59. Правильное (а) и неправильное (б) обозначения на осях координат

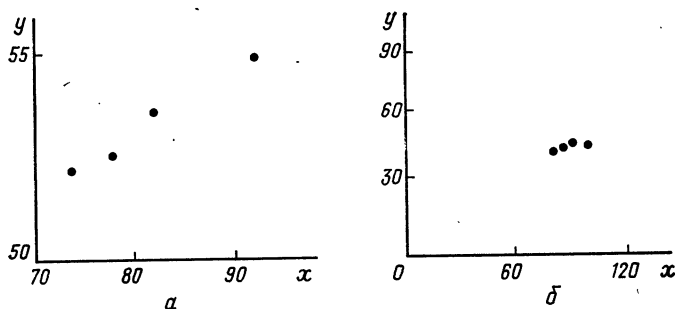


Рис. 60. Правильный (а) и неправильный (б) выбор масштаба

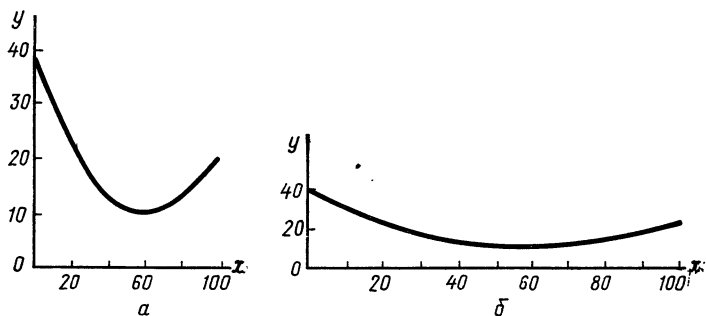


Рис. 61. Правильно (а) и неправильно (б) нарисованная кривая

ставить почти прямой линией. Из сравнения графиков видно, что определение величины y для заданного значения x в интервале $x=40-70$ по графику б значительно менее точно, чем по графику а.

Если на графике некоторые отдельные точки слишком сильно удалены от кривой, то это указывает или на ошибку в измерениях, или на

ошибку в расчетах. В этом случае следует проверить расчеты и, если в них не было совершено ошибки, тщательно повторить эксперимент, так как может случиться, что именно в этой области имеет место неожиданное резкое изменение зависимости.

При графическом изображении экспериментальных данных на графике наносят точки, отвечающие найденным величинам y в зависимости от задаваемых значений x . Однако все числовые значения x и y имеют некоторую ошибку Δx и Δy . Поэтому вместо точек на графике следовало бы изображать прямоугольники со сторонами $2\Delta x$ и $2\Delta y$ (рис. 62). Внутри этих прямоугольников и находятся точки, отвечающие истинным величинам x и y . Однако нанесение таких значков усложняет график, и это следует делать тогда, когда сведения об ошибках нужны и подтверждают или опровергают те или иные выводы. Чаще пользуются другим способом изображения ошибок, понятным из рис. 63, а, б, в.

После нанесения точек на график их обычно соединяют. В зависимости от характера измеряемых величин точки на графике соединяют или ломаной линией или плавной кривой, проходящей как через точки, так и рядом с ними. Последний способ используется наиболее часто. Соединяя точки плавной кривой, показывают, что соотношение между двумя величинами носит не скачкообразный характер, а пропорциональный и описывается какой-либо функцией, которую можно выразить формулой.

Когда экспериментальных точек недостаточно для образования ими плавной кривой, кривую проводят таким образом, чтобы точки находились на равном расстоянии по одну и другую стороны от кривой. Если некоторые экспериментальные точки слишком удалены от кривой, то это означает, что была совершена случайная ошибка в эксперименте или в расчете. В этом случае следует проверить расчеты или повторить эксперимент. В случае уверенности в том, что точка на графике случайная, ее отбрасывают.

Разброс точек относительно наиболее плавной кривой или идеальной прямой может служить мерой ошибок эксперимента (при правильно выбранном масштабе).

Ломаной линией соединяют точки в тех довольно редких случаях, когда соотношение между двумя величинами носит скачкообразный характер и величины не могут принимать промежуточных значений. В качестве примера на рис. 64 показана зависимость энтальпии гидратации двухзарядных ионов переходных элементов в зависимости от числа d -электронов. Так как число электронов может принимать только целочисленные значения, точки соединены ломаной линией.

Иногда на графике рисуют теоретическую кривую или кривую, полученную другими авторами. В этом случае через экспериментальные точки кривую проводить не следует, так как она будет мешать сравнению эксперимента с теорией.

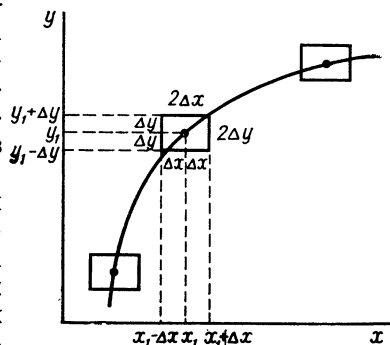


Рис. 62. Изображение величин ошибок эксперимента в виде прямоугольника

Чтобы различать экспериментальные данные, относящиеся к разным условиям или к разным веществам, пользуются разными обозначениями точек: темными и светлыми кружками, крестиками, треугольниками, квадратами.

Остановимся на использовании графиков с целью интерполяции и экстраполяции. Часто случается, что требуется определить некоторое

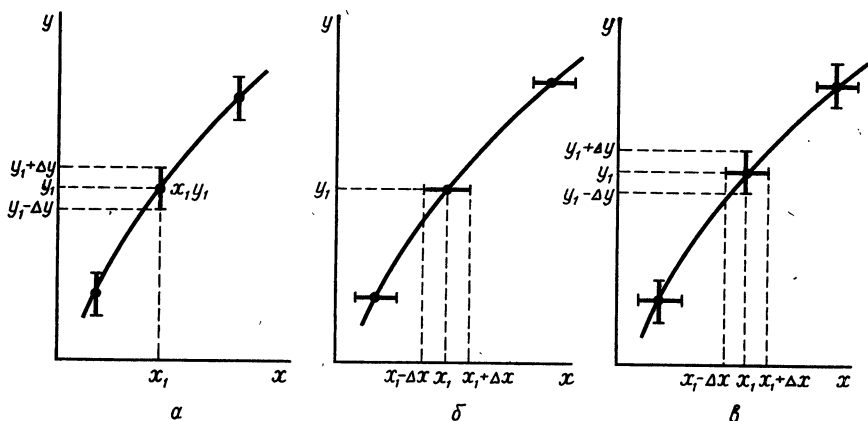


Рис. 63. Изображение ошибок эксперимента отрезками: а — только Δy ; б — только Δx ; в — Δx и Δy

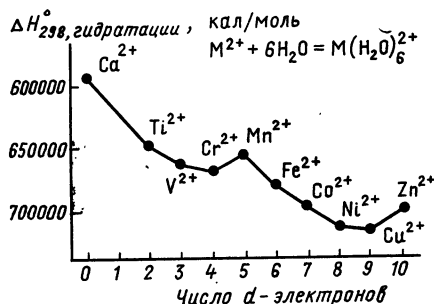


Рис. 64. Энтальпии гидратации ионов (пример ломаной линии)

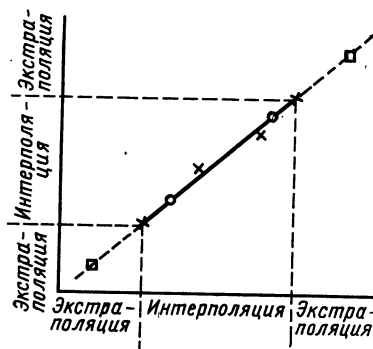


Рис. 65. Интерполяция и экстраполяция: х — экспериментальные точки; о — данные, получаемые интерполяцией; □ — данные, получаемые экстраполяцией

значение y (или x), находящееся между двумя экспериментальными его значениями. Наиболее простой способ — графическая интерполяция.

Интерполяция — отыскание промежуточных значений величины по некоторым известным ее значениям, например отыскание значений функции $y=f(x)$ в любых точках x , лежащих между точками $x_0 < x_1 < \dots < x_n$ по известным значениям $y_i=f(x_i)$, где $i=0, 1, \dots, n$.

Для выполнения графической интерполяции рисуют сглаженную кривую, изображающую изменение y в функции x , пользуясь имеющи-

мися экспериментальными данными (рис. 65). По кривой, задавая требующиеся значения x , определяют значения y (или наоборот). Этот метод приемлем только тогда, когда экспериментальных точек много и они определяют форму кривой.

Значительно более точные результаты можно получить, если экспериментальные данные или результаты их обработки выразить уравнением $y=f(x)$. Тогда, подставляя в уравнение любое интересующее нас значение x , расположенное в интервале осуществленного эксперимента, получаем значение y . В случае, если x лежит вне интервала, заключенного между x_0 и x , аналогичная задача называется экстраполяцией.

Экстраполяция — приближенное определение значений функции $y=f(x)$, лежащих вне интервала известных значений x . При экстраполяции предполагается, что данная функциональная зависимость сохраняется за пределами изученного интервала и при этом природа изучаемого явления не изменяется.

Следует заметить, что как интерполяция, так и экстраполяция с математической точки зрения являются задачами неопределенными: если про функцию $f(x)$ ничего не известно, кроме ее значений в точках $x, x_0, x_1, \dots, x_n$, то ее значение в точке x , отличной от всех этих точек, остается совершенно произвольным. В этом отношении неопределенность экстраполяции несравненно больше, чем интерполяции.

Графический метод часто используется для определения различных характеристик процессов. Например, графически можно определить порядок химической реакции. В табл. 4 приведены кинетические уравнения реакций различных порядков и их решения.

Таблица 4

Порядок реакции	Уравнение скорости реакции	Уравнение прямой $y = a + \kappa t$
1	$-\frac{dc}{dt} = \kappa_I C$	$-\lg c = a_I + \kappa_I t$
2	$-\frac{dc}{dt} = \kappa_{II} C^2$	$\frac{1}{c} = a_{II} + \kappa_{II} t$
3	$-\frac{dc}{dt} = \kappa_{III} C^3$	$\frac{1}{c^2} = a_{III} + \kappa_{III} t$

Отложив на оси абсцисс время t , а на оси ординат — величины $-\lg C, 1/C$ и $1/C^2$, получим три различные линии. Та из них, которая соответствует порядку реакции, будет прямой.

Выражение результатов формулой

В эксперименте изучается изменение одной величины при изменении другой. Экспериментатор составляет таблицу, а потом на основании полученных чисел вычерчивает кривую. Если обнаруживается прямолинейная зависимость или плавная криволинейная, следует найти формулу, способную математически описать эту зависимость. Формула нужна для того, чтобы по любым значениям x можно было

найти y (или наоборот), и, что имеет большое научное значение, для сравнения с другими формулами, что может указать на одинаковую или близкую природу изучаемых явлений. Формула часто позволяет прийти к выводу о природе изучаемого процесса.

Обычно при обработке экспериментальных данных пытаются найти или подобрать эмпирическую формулу, т. е. формулу, которая описывает данную совокупность экспериментальных точек, но параметры, которой в общем случае не имеют физического смысла.

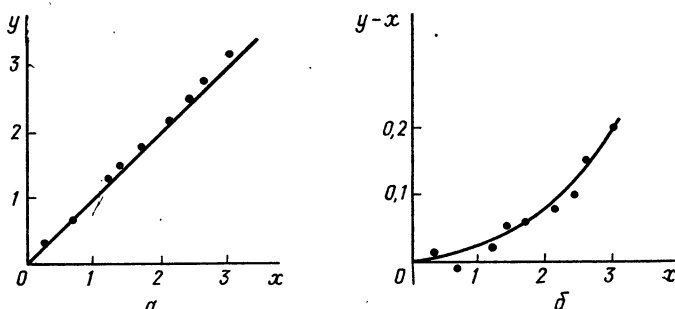


Рис. 66. Изменение формы кривой при изменении вида зависимости

Эмпирические формулы обычно находят методом подбора. Наиболее удобный метод подбора формулы для описания опытных данных — графический. При этом стараются так подобрать координаты, чтобы зависимость стала линейной. Спрямление экспериментальной зависимости позволяет определить эмпирическую формулу и найти входящие в нее постоянные.

Предположим, что в эксперименте проверяется соотношение $y=x$, и после нанесения точек на график получена прямая (рис. 66, а). Видно, что точки при больших значениях x не ложатся на идеальную прямую. Это можно считать за результат случайных ошибок. Однако если по вертикальной оси откладывать не значения x , а значения разности $y-x$ (рис. 66, б), то становится ясным, что отклонения y от равенства с x при высоких значениях x закономерны и указывают на проявление некоторого не учтенного теорией эффекта.

Если кривая близка к прямой, то есть смысл обрабатывать экспериментальные данные при помощи уравнения прямой

$$y=a+bx.$$

Для нахождения коэффициентов a и b достаточно составить систему двух уравнений с двумя парами известных значений y_1x_1 и y_2x_2 :

$$\begin{aligned} y_1 &= a + bx_1 \\ y_2 &= a + bx_2. \end{aligned}$$

Решив систему, находят коэффициенты a и b . Для повышения точности определения коэффициентов a и b следует решить несколько систем уравнений с различными значениями y и x , а затем вычислить средние значения a и b и найти ошибку в их значениях.

Описанный способ при условии получения максимально точных значений a и b весьма трудоемок. В этом случае лучше воспользоваться методом наименьших квадратов.

Коэффициенты a и b в уравнении прямой $y=a+bx$ рассчитываются по формулам

$$a = \frac{\Sigma x \cdot \Sigma (xy) - \Sigma x^2 \Sigma y}{(\Sigma x)^2 - n \Sigma x^2},$$

$$b = \frac{\Sigma x \cdot \Sigma y - n \Sigma (xy)}{(\Sigma x)^2 - n \Sigma x^2}.$$

Знак Σ означает операцию суммирования. Например, Σx означает, что берется сумма всех значений x ; Σx^2 — сумма квадратов x ; $(\Sigma x)^2$ — квадрат суммы всех значений x ; $\Sigma (xy)$ — сумма произведений xy . Число n есть число пар значений x и y , использованных в расчете.

Таблица 5

N	x	y	x^2	xy
	$\Sigma x =$ $(\Sigma x)^2 =$	$\Sigma y =$	$\Sigma x^2 =$	$\Sigma xy =$

Для вычислений по методу наименьших квадратов удобно составить таблицу значений x , y , x^2 , xy и их сумм (табл. 5).

Методом наименьших квадратов особенно удобно пользоваться при наличии хотя бы простейшей счетной машины.

Если уравнение прямой или ни одна из других формул ($y=a+bx^n$; $y=a+b \lg x$; $y=a+bcx$; $\lg y=a+bx$ и т. п.) не дают удовлетворительных результатов (что проверяется подстановкой в формулу значения x и сравнением y с экспериментальной величиной), то наиболее часто применяют разложение в ряд Маклорена по возрастающим степеням x :

$$y=a+bx+cx^2+dx^3+\dots+bx^n.$$

Заметьте, что при $n=1$ ряд Маклорена выражает уравнение прямой. Формулы Маклорена, как и другие эмпирические формулы, не имеют никакого физического смысла. Это просто способ для вычисления y при любом значении x в интервале изученных значений x и y .

Для нахождения коэффициентов уравнения составляется система из такого числа уравнений, сколько постоянных входит в уравнение.

Предположим, что делается попытка описать экспериментальные данные формулой

$$y=a+bx+cx^2.$$

В этом случае берутся данные из трех опытов и для каждого опыта записывается предложенное уравнение, т. е. составляется система из трех уравнений:

$$y_1=a+bx_1+cx_1^2,$$

$$y_2=a+bx_2+cx_2^2,$$

$$y_3=a+bx_3+cx_3^2.$$

Затем берут данные трех других опытов и проделывают ту же операцию. После того, как соберется некоторое количество постоянных a , b и c , для каждой из них вычисляется среднее значение, которое и подставляется в искомое уравнение

$$y=a+bx+cx^2.$$

Далее в полученную формулу подставляются экспериментальные значения x и вычисленные значения y сравниваются с экспериментальными

ми. Если вычисленные результаты совпадают с экспериментальными в пределах точности опыта, то формула верна. В случае, если расхождения между экспериментальными и вычисленными величинами u превышают ошибки эксперимента, подбирается другая формула.

В качестве примера рассмотрим определение термодинамических характеристик процесса плавления, испарения и возгонки по давлению пара над твердой и жидкой фазами.

Существует несколько методов определения давления пара, в том числе и прямой, манометрический. Часто пользуются динамическим методом. Над веществом при строго определенной температуре продувается инертный газ с такой скоростью, чтобы газ насытился парами вещества. Смесь пара и газа поступает в поглотитель, где пар поглощается, а чистый газ-носитель поступает в прибор для измерения его объема. По увеличению веса поглотителя до и после опыта и по объему пропущенного газа легко вычисляется давление пара над твердой и жидкой фазами. Опыты проводятся для нескольких температур.

В табл. 6 даны давления пара воды над льдом, а в табл. 7 — над жидкой водой при различных температурах.

Таблица 6

№ точки на рис. 67	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$P,$ мм рт. ст.	$P, \text{атм}$
1	—40,0	233,2	0,093	$1,224 \cdot 10^{-4}$
2	—30,0	243,2	0,280	$3,684 \cdot 10^{-4}$
3	—20,0	253,2	0,772	$1,016 \cdot 10^{-3}$
4	—10,0	263,2	1,946	$2,561 \cdot 10^{-3}$

Таблица 7

№ точки на рис. 67	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$P,$ мм рт. ст.	$P, \text{атм}$
5	20	293,2	17,535	$2,307 \cdot 10^{-2}$
6	40	313,2	55,324	$7,279 \cdot 10^{-2}$
7	60	333,2	149,38	$1,966 \cdot 10^{-1}$
8	80	353,2	355,1	$4,672 \cdot 10^{-1}$

Вода выбрана специально. Некоторые термодинамические данные для воды нами уже вычислены, и приведены точные значения из литературных источников; это позволит сравнить результаты вычислений разными способами.

Важнейшая задача обработки экспериментальных результатов — нахождение уравнения, связывающего давление пара (или другую константу) с температурой.

Представим графически результаты, содержащиеся в табл. 6 и 7 (рис. 67). Зависимость давления пара над жидкостью не является прямолинейной. Судить о характере зависимости давления пара надо льдом невозможно, так как кривая почти сливается с осью температуры. Можно, конечно, растянуть ось давления пара, но тогда все точ-

ки не поместятся на одном графике. Удобнее откладывать на оси ординат не давление, а десятичный логарифм давления.

На рис. 68 представлена зависимость логарифма давления пара (давление в мм рт. ст. переведено в атмосферы) от температуры. И на этот раз прямолинейная зависимость не получена, более того, на кривой нельзя найти точку пересечения двух кривых: давления пара над

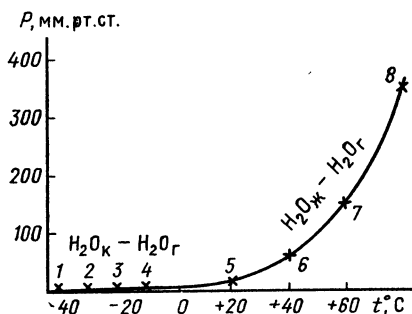


Рис. 67. Зависимость давления пара воды от температуры (табл. 6 и 7)

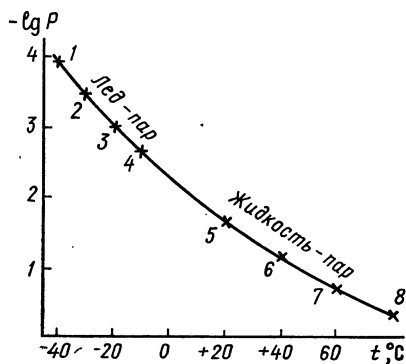


Рис. 68. Зависимость логарифма давления пара воды от температуры

жидкой и твердой фазами. Можно долго подбирать различные виды зависимостей для получения прямой линии. В большинстве случаев вполне удовлетворительные результаты получаются, когда на оси ординат откладывается логарифм константы, а на оси абсцисс — обратная абсолютная температура (рис. 69).

Логарифм давления пара над каждой фазой и обратная температура связаны друг с другом прямолинейно. Выведем уравнение этих зависимостей. Пусть в уравнении прямой $y = a + bx$

$$x = \frac{1}{T},$$

$$y = \lg P,$$

т. е. найдем уравнение

$$\lg P = a + b \frac{1}{T}.$$

Воспользуемся методом наименьших квадратов.

Порядок обработки данных для давления пара надо льдом представлен в табл. 8.

При расчетах по методу наименьших квадратов промежуточные результаты обычно состоят из большого числа цифр. Округлять их нельзя. Поэтому при вычислениях по методу наименьших квадратов целесообразно для экономии времени пользоваться счетной машиной.

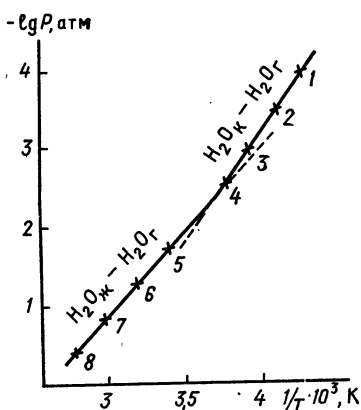


Рис. 69. Зависимость логарифма давления пара воды от $1/T$

$x = \frac{1}{T}, \text{ K}$	$y = \lg P, \text{ атм}$	x^2	xy
$4,2882 \cdot 10^{-3}$	$-3,9122$	$18,38866 \cdot 10^{-6}$	$-16,77630 \cdot 10^{-3}$
$4,1118 \cdot 10^{-3}$	$-3,4337$	$16,90690 \cdot 10^{-6}$	$-14,11869 \cdot 10^{-3}$
$3,9494 \cdot 10^{-3}$	$-2,9931$	$15,59776 \cdot 10^{-6}$	$-11,82095 \cdot 10^{-3}$
$3,7994 \cdot 10^{-3}$	$-2,5919$	$14,43544 \cdot 10^{-6}$	$-9,84653 \cdot 10^{-3}$
$\Sigma x =$ $= 16,1488 \cdot 10^{-3}$	$\Sigma y =$ $= -12,9306$	$\Sigma (x)^2 =$ $= 65,32876 \cdot 10^{-6}$	$\Sigma (xy) =$ $= -52,56247 \cdot 10^{-3}$

Вычисляем коэффициент a :

$$a = \frac{-16,1488 \cdot 10^{-3} \cdot 52,56247 \cdot 10^{-3} + 65,32876 \cdot 10^{-6} \cdot 12,9306}{(16,1488 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \cdot 65,32876 \cdot 10^{-6}} = 7,68.$$

Вычисляем коэффициент b :

$$b = \frac{-16,1488 \cdot 10^{-3} \cdot 12,9306 + 4 \cdot 52,56247 \cdot 10^{-3}}{(16,1488 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \cdot 65,32876 \cdot 10^{-6}} = -2,70 \cdot 10^3.$$

Уравнение $y = a + bx$ приобретает следующий вид для зависимости давления пара над льдом:

$$\lg P \text{ (атм)} = 7,68 - 2,70 \cdot 10^3 \frac{1}{T}. \quad (\text{I})$$

Точно так же находится уравнение зависимости давления пара над жидкой фазой:

$$\lg P \text{ (атм)} = 6,06 - 2,26 \cdot 10^3 \frac{1}{T}. \quad (\text{II})$$

Переходим к наиболее интересной части расчетов. Вспомним, что константа равновесия процесса связана с изменением энтальпии и энтропии в процессе так:

$$\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -4,576 T \lg K,$$

или

$$\lg K = - \frac{\Delta H^\circ}{4,576 T} + \frac{\Delta S}{4,576}.$$

Давление пара является константой гетерогенных процессов:

кристалл = газ

и

жидкость = газ,

в которую концентрации твердой или жидкой фаз не входят:

$$K = P_r.$$

Поэтому

$$\lg P = \frac{\Delta S^\circ}{4,576} - \frac{\Delta H^\circ}{4,576 T}.$$

Сравнивая это уравнение с уравнением

$$\lg P = a + b \frac{1}{T},$$

находим коэффициент b :

$$b = - \frac{\Delta H^\circ}{4,576},$$

откуда

$$\Delta H^\circ = -b \cdot 4,576.$$

Изменение энтальпии при испарении воды с поверхности льда (ΔH° сублимации) получаем из уравнения I:

$$\Delta H^\circ_{\text{субл}} = +2,70 \cdot 10^3 \cdot 4,576 = 12\,400 \text{ кал.}$$

Изменение энтальпии при испарении воды с поверхности жидкой воды (ΔH° испарения) получаем из уравнения II:

$$\Delta H^\circ_{\text{исп}} = +2,26 \cdot 10^3 \cdot 4,576 = 10\,300 \text{ кал.}$$

Величины ΔH° сублимации и ΔH° испарения — средние для интервала использованных в расчетах температур, поэтому они несколько отличаются от табличных данных, отнесенных к строго определенным температурам.

Предположим, температура плавления неизвестна. При температуре плавления $T_{\text{пл}}$ сосуществуют три равновесные фазы: жидкость, лед и пар, причем давление пара над льдом при $T_{\text{пл}}$ равно давлению пара над жидкостью. Объединяя уравнения I и II, вычисляем $T_{\text{пл}}$:

$$7,68 - 2,70 \cdot 10^3 \frac{1}{T} = 6,06 - 2,26 \cdot 10^3 \frac{1}{T},$$

$$T_{\text{пл}} = 272 \text{ К.}$$

То, что полученная температура не точно равна 273,2 К, объясняется тем, что мы обрабатывали экспериментальные точки для довольно широкого интервала температур и для каждой фазы пользовались четырьмя точками, а не большим их числом.

Предположим, что температура кипения нам неизвестна. При кипении давление пара равно атмосферному давлению ($P=1$ атм). Из уравнения II вычисляем $T_{\text{кип}}$:

$$\lg 1 = 0 = 6,06 - 2,26 \cdot 10^3 \frac{1}{T_{\text{кип}}},$$

$$T_{\text{кип}} = \frac{2,26 \cdot 10^3}{6,06} = 373 \text{ К.}$$

Из рассмотренного простейшего примера видно, как из легкодоступных данных по давлению пара можно получить много сведений о термодинамических характеристиках фазовых переходов. Данные по давлению пара над растворами дают еще больше — из них можно получить сведения о природе растворителя и растворенного вещества и о характере их взаимодействия.

Отчет

Учитесь писать отчеты по проделанному эксперименту. В будущем это вам поможет писать научные статьи. Поэтому при написании отчета старайтесь следовать общепринятым правилам написания статей.

Хотя выполненная лабораторная работа в практикуме носит определенное название, вы можете предложить другое заглавие для отчета, как будто имеете дело с заглавием статьи. (Ведь по заглавию статьи судят о ее содержании и новизне.) Заглавие должно быть по возможности кратким и ясным.

В начале отчета следует написать очень краткую (не более 100 слов) аннотацию, как это делается при написании статей. В аннотации указывается цель и содержание эксперимента, окончательные числовые результаты и главные выводы.

План отчета должен повторять план обычной научной статьи. Большинство статей состоит из следующих частей:

1. Введение.
2. Теоретические предпосылки.
3. Методика эксперимента.
4. Результаты эксперимента.
5. Вычисления.
6. Анализ результатов и их обсуждение.
7. Выводы.

Язык отчета (статьи) должен быть ясным и кратким, чтобы читатель мог быстро понять, о чем говорится в работе. Каждое новое положение следует начинать с новой строки. В тексте старайтесь не употреблять подряд много существительных в родительном падеже, частого чередования причастий и близкого расположения одного и того же слова. Обычно местоимение «я» при обсуждении собственных экспериментов не употребляется.

Во введении следует указать, чем интересны изучаемая проблема и проведенный эксперимент, каковы цели эксперимента. Желательно во введении сослаться на другие работы, указать их цели и провести анализ опубликованных данных. Введение непосредственно переходит в обсуждение теоретических предпосылок для осуществления данного эксперимента.

В части, посвященной методике эксперимента, говорится о приготовлении необходимых растворов, синтезе веществ, их подготовке к опытам, описываются приборы и аппаратура, даются схемы установок. Следует остановиться на характерных и особых приемах работы при проведении эксперимента.

В следующем пункте отчета (или статьи) рассматриваются результаты эксперимента. Здесь не следует приводить все измерения (они записаны ранее в вашем рабочем журнале), а дать только типичные данные измерений, важнейшие окончательные результаты, а также указать пути вычислений и привести примеры некоторых вычислений. Здесь же говорится о точности и воспроизводимости измерений. В отчете все многообразие цифровых данных следует свести в одну-две таблицы, а наиболее яркие зависимости представить в виде графиков, которые используются для анализа результатов и их обсуждения.

При анализе и обсуждении результатов особое внимание обратите на сопоставление с результатами других авторов (других студентов), на соответствие теоретическим данным или табличным данным из справочников.

Наиболее ответственной частью отчета (или статьи) являются выводы, где нужно очень кратко рассказать о результате исследования и его новизне.

В конце научной статьи необходимо указать использованную литературу. Ссылки на литературу обычно приводятся в порядке их появления в тексте, где они записываются в квадратных скобках: [1] или [1—3].

Приведем пример оформления библиографии.

Л и т е р а т у р а

1. Практикум по общей химии, изд. 3-е. Под ред. Е. М. Соколовской и О. С. Зайцева. М., Изд-во Моск. ун-та, 1981, с. 100.

2. Спиридонов В. А., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., Изд-во Моск. ун-та, 1970.

3. Микешина Н. Г. Выявление и исключение аномальных значений. — Заводская лаборатория, 1966, т. 32, № 3, с. 310—318.

Ссылки в списке использованной литературы составляют на том языке, на котором опубликован оригинал источника. При ссылке на книгу сперва указывают фамилии и инициалы авторов, затем полное название книги, далее — издание (если книга издана впервые, номер издания не указывают), место издания, название издательства, год издания, страницы, на которые производится ссылка.

При ссылке на журнальную статью указывают фамилии и инициалы авторов, заглавие статьи, название журнала, год выпуска, том, номер, страницы, на которых помещена статья.

В о п р о с ы и з а д а ч и

1а. Допустим, в распоряжении экспериментатора имеется термометр с ошибочно установленной шкалой. Экспериментатор добился очень высокой воспроизводимости результатов отдельных измерений. Какую ошибку будут иметь результаты эксперимента?

б. У экспериментатора имеется набор термометров, и он измеряет температуру при помощи всех этих термометров. Какой ошибкой характеризуются результаты измерений? Какой вывод можно сделать из этих двух примеров?

2. При температуре 30°C определяют время образования суспензии серы одинаковой плотности при разложении тиосерной кислоты одной и той же концентрации. Получены следующие данные: $t=21, 22, 23, 22, 28$ и 21 с. Определите среднее время образования суспензии серы при указанных условиях. Оцените ошибку в определении времени.

3. В образце бромида калия было найдено анализом 67,03% брома. Вычислите абсолютную и относительную ошибки в этом результате.

4. При определении молекулярной массы по понижению температуры замерзания ($K_{H_2O}=1,86$) была взята навеска $1,5011 \pm 0,0002$ г. Объем воды составлял $24,98 \pm 0,05$ мл. Понижение температуры замерзания составило $\Delta t = 1,31^\circ C \pm 0,01$. Вычислите абсолютную и относительную ошибки в определении молекулярной массы. Укажите измерение, сделанное с наиболее существенной ошибкой.

5. Опытным путем было найдено значение газовой постоянной $R=1,986$ кал/К·моль. Относительная погрешность составляет 0,01%. Определите пределы, между которыми заключается истинное значение R . Попадает ли в эти пределы округленное значение $R=2$ кал/К·моль?

6. Постоянная Планка равна

$$h = (6,62377 \pm 0,00027) \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с.}$$

Укажите верные цифры в этом числе.

7. Пипеткой отмерено 20 мл раствора. Абсолютная ошибка пипетки составляет 0,05 мл. Вычислите относительную ошибку. Каковы возможности ее уменьшения?

8. Вычислите относительные ошибки обыкновенного термометра при 100, +20, 0 и $-20^\circ C$, если абсолютная ошибка равна 1° .

9. Проанализируйте ошибку в определении молекулярной массы растворимого вещества:

а) по понижению давления пара растворителя;

- б) эбулиоскопическим методом;
в) методом осмотического давления.

10. При титровании кислотой одного и того же объема щелочи были израсходованы следующие объемы кислоты: 21,35; 21,85; 21,65; 21,45; 21,70; 21,66; 21,68; 21,60; 21,65; 21,72 мл. Рассчитайте среднеквадратичное отклонение, дисперсию и погрешность среднеквадратичного отклонения.

11. В результате измерений получены следующие значения некоторой величины: $x=10, 11, -3, 14, 18$. Составьте для счетной машины программу вычислений среднеквадратичного отклонения, дисперсии и погрешности среднеквадратичного отклонения.

12. Предложите системы координат для получения линейных зависимостей между функциями от давления и объема для изотермического и адиабатического процессов, уравнения которых соответственно имеют вид:

$$pV=\text{const} \text{ и } pV^\kappa=\text{const}.$$

13. Для реакций первого порядка количество x прореагировавшего вещества в любой момент времени t определяется по уравнению

$$x=Ae^{-kt},$$

где A и κ — постоянные. Выберите систему координат для спрямления зависимости между x и t .

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Задание I

Методы очистки веществ

Теоретическая часть

В лабораторной практике чаще всего применяют следующие методы очистки веществ: перекристаллизация из растворов, возгонка, перегонка и поглощение. Твердые вещества очищают перекристаллизацией и возгонкой, жидкости — перегонкой, газы — поглощением газов-примесей различными веществами.

Перекристаллизация из растворов. Очистка перекристаллизацией основана обычно на изменении растворимости вещества с изменением температуры. Под растворимостью понимают содержание (концентрацию) растворенного вещества в насыщенном растворе. Она обычно выражается в процентах или в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя¹.

Растворимость веществ зависит от температуры. Эта зависимость определяется кривыми растворимости (рис. 70). Согласно этим данным если, например, приготовить насыщенный при 80°C раствор бихромата калия, взяв 100 г воды и 69,8 г соли, а затем охладить раствор до 0°C, то должно выпасть в осадок 65,2 г кристаллов $K_2Cr_2O_7$. Если соль содержала малые количества других растворимых в воде веществ, насыщение относительно последних не будет достигнуто при указанном понижении температуры, поэтому они и не выпадут в осадок вместе с кристаллами очищаемой соли. Ничтожные количества примесей, часто не поддающиеся определению обычными методами анализа, механически могут увлекаться кристаллами осадка. Но при повторных перекристаллизациях можно получить практически чистое вещество.

Насыщенный раствор соли, который остается после отфильтровывания выпавших кристаллов, называется маточным. Уменьшению примесей содействует промывание кристаллов растворителем после отделения их от маточного раствора.

Таким образом, перекристаллизация из раствора сводится к растворению вещества в подходящем растворителе при одной температуре и последующему выделению вещества из образовавшегося раствора в виде

¹ Для перехода от первого способа выражения концентрации ко второму можно пользоваться формулами

$$a = \frac{100b}{100 + b} \text{ и } b = \frac{100a}{100 - a},$$

где a — % по весу, т. е. число граммов растворенного вещества в 100 г раствора; b — число граммов растворенного вещества в 100 г растворителя.

кристаллов при другой температуре, когда раствор становится перенасыщенным. Это один из распространенных методов очистки веществ от примесей.

Перенасыщения водного раствора солей можно достигнуть также добавлением, например, спирта, так как в водно-спиртовых растворах растворимость солей намного меньше, чем в чистой воде.

Возгонка (сублимация) — это непосредственное превращение твердого вещества в пар без образования жидкости. Достигнув температуры возгонки, твердое вещество без плавления переходит в пар, который конденсируется в кристаллы на поверхности охлажденных предметов. Возгонка всегда происходит при температуре ниже температуры плавления вещества.

Используя способность ряда веществ (йода, нафталина, бензойной кислоты, хлорида аммония и др.) возгоняться, легко получить их в чистом виде, если примесь лишена этого свойства, т. е. не возгоняется.

Для более глубокого изучения явления возгонки необходимо познакомиться с диаграммой состояния вещества, представленной на рис. 71. На оси абсцисс отложена температура t (в градусах), на оси ординат — давление насыщенного пара p (в мм рт. ст.). Аналогичный вид имеет диаграмма состояния воды с той разницей, что для нее кривая TB наклонена к оси ординат, так как температура замерзания воды по мере возрастания давления понижается¹.

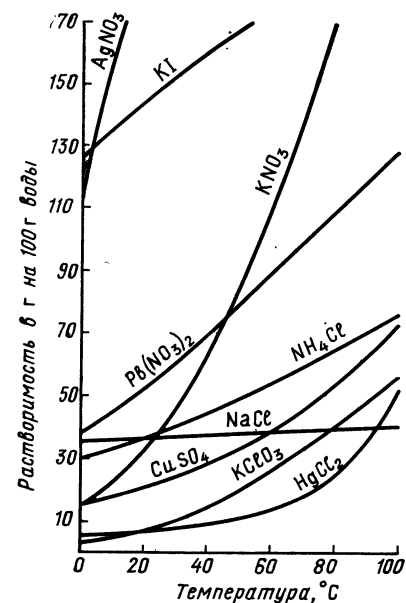


Рис. 70. Кривые растворимости солей

Кривая TA выражает зависимость между температурой и давлением насыщенного пара над жидкостью. Все точки кривой TA определяют условия равновесия между жидкостью и ее насыщенным паром. Например, в случае воды при 100°C вода и пар могут находиться в равновесии только при давлении 760 мм рт. ст. Если давление больше 760 мм рт. ст., то пар конденсируется в воду (область выше кривой TA); если давление меньше 760 мм рт. ст., то вся жидкость превращается в пар (область ниже кривой TA). Кривая TA лежит выше температуры плавления вещества.

Кривая TB выражает зависимость между температурой и давлением насыщенного пара над твердым телом. Давление пара твердых тел обычно невелико и в значительной степени зависит от природы тела и температуры. Так, давление паров йода при 16°C равно 0,15 мм рт. ст., льда при 15°C — 1,24 мм рт. ст. Кривая TB лежит ниже температуры плавления вещества. Все точки этой кривой определяют условия равновесия между твердым телом и его насыщенным паром.

¹ Следует заметить, что у подавляющего большинства веществ с увеличением давления температура замерзания повышается, т. е. кривая TB имеет направление, указанное на рис. 71 (отходит от оси ординат).

Кривая TB называется кривой плавления и выражает зависимость между температурой плавления вещества и давлением. Все точки этой кривой определяют условия (температуру и давление), при которых твердое вещество и жидкость находятся в равновесии.

Кривые TA , TB и TV разделяют диаграмму состояния вещества на три области: I — область существования твердой фазы, II — жидкой фазы и III — парообразной фазы.

Точка T , где сходятся все три области, указывает температуру и давление, при которых могут находиться в равновесии все три фазы вещества — твердая, жидкая и парообразная. Эта точка называется тройной точкой (T).

Изменяя температуру или давление, можно изменять состояние вещества.

Пусть точка 1 изображает твердое состояние вещества при давлении выше тройной точки. При нагревании вещества при постоянном давлении точка 1 будет двигаться по пунктирной линии 1—4, при этом при определенной температуре пересечет кривую плавления TB в точке 2. Когда все кристаллы расплавятся, дальнейшее нагревание при постоянном давлении приведет в точку 3 на кривой TA , где начинается кипение жидкости, вещество перейдет в парообразное состояние. При дальнейшем увеличении температуры тело из состояния 3 перейдет в состояние 4. Охлаждение пара повторит рассмотренные процессы в обратном направлении по той же пунктирной кривой из состояния 4 в состояние 1.

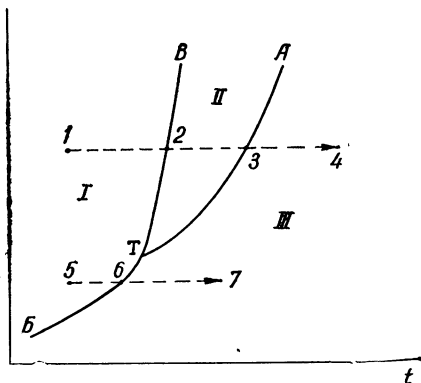


Рис. 71. Диаграмма состояния вещества

Если взять вещество при давлении ниже тройной точки, например в точке 5, то нагревание вещества при постоянном давлении переведет его в состояние, отвечающее точке 6, в которой твердое вещество будет переходить в пар без предварительного образования жидкости, т. е. будет иметь место возгонка, или сублимация (см. пунктирную линию 5—7). Наоборот, при охлаждении пара при том же давлении в точке 6 произойдет кристаллизация вещества (также без образования жидкости).

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. При нагревании твердого вещества при давлении выше тройной точки оно будет плавиться.

2. При нагревании твердого вещества при давлении ниже тройной точки оно не будет возгоняться.

3. Если производить нагревание при атмосферном давлении, то возгонка наступит в том случае, если давление в тройной точке данного вещества выше атмосферного. Так, например, при $p=1$ атм углекислый газ возгоняется при -79°C , плавиться же он будет при условии, что нагревание проводится при давлении более высоком, чем давление, отвечающее тройной точке.

Следует иметь в виду, что твердые вещества могут переходить в пар и при давлениях более высоких, чем давление в тройной точке,

поскольку все твердые тела и жидкости частично испаряются при любой температуре. Так, кристаллический йод при атмосферном давлении ниже температуры плавления переходит в пар фиолетового цвета, который легко конденсируется в кристаллы на холодной поверхности. Это свойство используется для очистки йода. Однако поскольку давление в тройной точке у йода¹ ниже атмосферного, то при дальнейшем нагревании он будет плавиться (опыт 3). Поэтому кристаллический йод при атмосферном давлении не может находиться в равновесии со своим насыщенным паром.

В равновесии со своим насыщенным паром могут быть лишь те твердые вещества, которые находятся под давлением ниже тройной точки. Но при таком давлении эти вещества не могут плавиться². Возгоняемые вещества можно перевести в жидкое состояние нагреванием их при повышенном давлении. В технике и в лабораториях возгонка проводится не только при атмосферном, но и при пониженном давлении (в вакууме).

Перегонка (дистилляция) основана на превращении жидкости в пар с последующей конденсацией пара в жидкость. Этим методом отделяют жидкость от растворенных в ней твердых веществ или менее летучих жидкостей. Так, например, с помощью перегонки очищают природную воду от солей, которые в ней содержатся. В результате получается дистиллированная вода, лишенная этих солей или содержащая их лишь в крайне малых количествах.

Для перегонки небольших количеств жидкости в лабораторных условиях применяют прибор для перегонки (рис. 72). Жидкость закипает, когда давление ее пара делается равным внешнему давлению (обычно атмосферному). Чистое вещество при постоянном давлении кипит при строго определенной температуре. Смеси кипят при различных (зависящих от их состава) температурах. Поэтому температура кипения является характеристикой чистоты вещества. Вещество тем чище, чем меньше разница между температурой кипения вещества и температурой, при которой оно перегоняется.

С помощью прибора для перегонки можно разделять смеси жидкостей и получать каждую из них в чистом виде. Разделение в данном случае основано на различии составов жидкой смеси и ее насыщенного пара. На рис. 73 показана зависимость температуры кипения смеси двух жидкостей (вещств) *A* и *B* от состава жидкости и состава пара, равновесного со смесью. На оси ординат отложены температуры кипения при постоянном давлении, на оси абсцисс — состав жидкой смеси или пара. Начальная точка на оси абсцисс отвечает чистому веществу *A* (100% вещества *A* и 0% вещества *B*), конечная точка — чистому веществу *B* (100% вещества *B* и 0% вещества *A*), промежуточные точки — различным смесям вещества *A* и *B* (например, 50% *A* и 50% *B*; 80% *A* и 20% *B* и т. д.). Удобства такого способа изображения состава очевидны. На диаграмме получаются две кривые: кривая жидкости (нижняя) выражает состав кипящей жидкости и кривая пара (верхняя) — состав пара. Как видно, при всех температурах пар имеет иной состав, чем жидкость, т. е. он всегда будет богаче более летучим компонентом.

¹ На диаграмме состояния йода тройной точке отвечает давление 90 мм рт. ст. и температура 116°C.

² В природе в огромных количествах происходит возгонка льда зимой (высыхание белья на морозе, испарение снега).

Из диаграммы следует, что составу смеси в точке B при температуре кипения отвечает состав пара в точке Γ^1 , а составу смеси в точке D при температуре кипения t' отвечает состав пара в точке E , т. е. с увеличением содержания жидкости A в смеси увеличивается содержание A в парах. Эта зависимость впервые установлена учеником Д. И. Менделеева Д. П. Коноваловым в 1881 г.: при повышении концентрации ве-

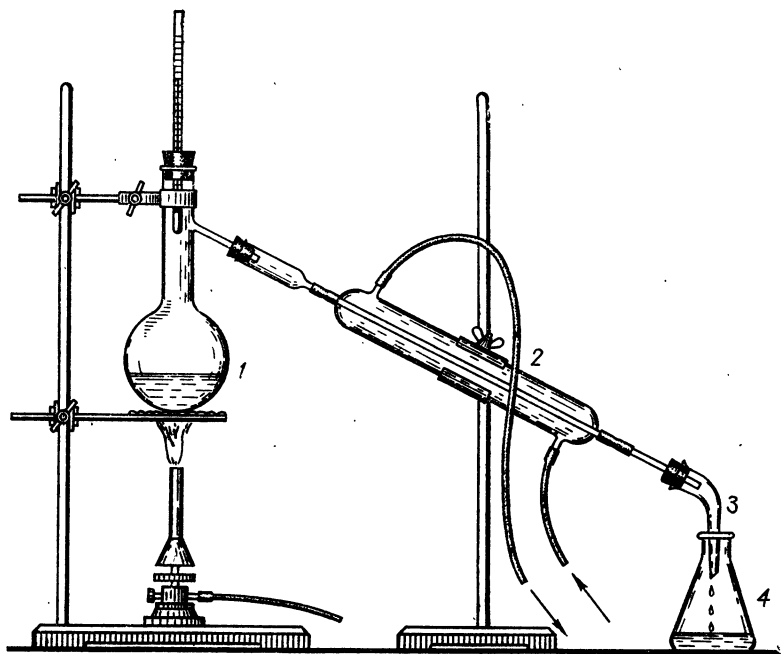


Рис. 72. Прибор для перегонки: 1 — перегонная колба; 2 — холодильник; 3 — алонж; 4 — приемник

щества в жидкости увеличивается его содержание в парах (1-й закон Д. П. Коновалова). Поэтому при перегонке такой смеси жидкостей в первых порциях дистиллята будет содержаться больше жидкости с большим давлением пара (т. е. низкокипящей), чем в последующих порциях. В перегонной же колбе в процессе перегонки увеличивается количество высококипящей жидкости.

Такая перегонка, когда дистиллят отбирается при различных интервалах температур и в различные приемники, называется дробной, или фракционной, перегонкой. Жидкости в приемниках, отобранные в определенных интервалах температур, называются фракциями. Повторяя

¹ Чтобы по диаграмме (рис. 73) определить состав пара, если дан состав жидкости, нужно поступать так. Из точки состава жидкости (e) провести линию, параллельную оси ординат, до пересечения с кривой жидкости (точка B). Затем из точки пересечения провести линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой пара (точка Γ). Перпендикуляр, опущенный из этой точки на ось абсцисс, укажет состав пара (e). Наоборот, имея состав пара, по диаграмме легко определить состав жидкой смеси.

несколько раз дробную перегонку, можно почти полностью разделить смесь жидкостей и получить компоненты смеси в чистом виде¹.

Более полному и быстрому разделению смесей жидкостей путем фракционной перегонки благоприятствует применение дефлегматоров или ректификационных колонок. В них частично конденсируется пар до отвода в холодильник, в результате чего в отгоняющей жидкости сильно увеличивается количество низкокипящей фракции. Одна такая перегонка (т. е. с применением ректификационной колонки или дефлегматора)

заменяет несколько последовательных перегонки, осуществляемых с помощью прибора для перегонки.

Перегонка с дефлегматором, а также другие приемы перегонки (перегонка с паром, перегонка под уменьшенным давлением) рассматриваются в руководствах и практикумах по органической химии.

Очистка газа от газов-примесей достигается пропусканием его через такие вещества, которые поглощают эти примеси. Например, получаемый в приборе Киппа углекислый газ наряду с CO_2 содержит примеси: хлористый водород (из соляной кислоты) и пары воды. Если углекислый газ с примесями пропустить сначала через промывную склянку с водой (для поглощения хлористого водорода), а затем через хлоркальциевую

трубку (для поглощения паров воды), то он станет практически чистым.

Для определения степени чистоты вещества применяются физические и химические методы исследования. К первым относятся: для жидких веществ — определение удельного веса, температуры кипения, показателя преломления; для твердых веществ — определение температуры плавления и ряд других. Ко второй группе методов относится химический анализ — качественный и количественный — на содержание примесей.

Абсолютно чистых веществ нет. Применяемые в лабораторной практике вещества имеют различную степень чистоты. Максимально допустимое количество примесей в веществе устанавливается общесоюзным стандартом (ГОСТ). Например, в соляной кислоте (ГОСТ 3118—46) в зависимости от степени ее чистоты допускается следующее содержание примесей (табл. 9).

Для лабораторных работ по общей химии и качественному анализу пригодны вещества с маркировкой х. ч. и ч. д. а.

Экспериментальная часть

Очистка пентаводного сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) перекристаллизацией из раствора. Опыт 1. Вычислите количества воды и пентаводного

¹ Исключением являются так называемые азеотропные, или нераздельно кипящие, смеси, которые с помощью дробной перегонки разделить нельзя. Состав таких смесей и температуры их кипения приводятся в химических справочниках.

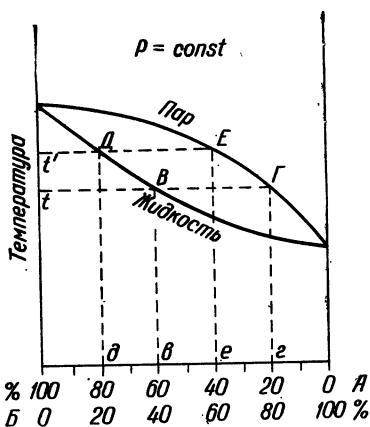


Рис. 73. Диаграмма дробной перегонки

Таблица 9

Примеси	Допустимое содержание, %		
	химически чистая (х. ч.)	чистая для анализа (ч. д. а.)	чистая (ч.)
Нелетучий осадок	0,001	0,002	0,004
Серная кислота	0,0002	0,0005	0,002
Сернистая кислота	0,0006	0,001	0,002
Хлор свободный	0,0002	0,0002	0,001
Тяжелые металлы	0,0000	0,0005	0,001
Железо	0,00005	0,0001	0,0005
Мышьяк	0,000005	0,00001	0,00002

сульфата меди, которые надо взять для приготовления раствора, насыщенного при 80°C, чтобы при последующем его охлаждении при 0°C выделилось 10 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для расчетов воспользуйтесь таблицей растворимости CuSO_4 .

Исходный пентагидрат содержит небольшое количество хлористого калия, а также нерастворимые примеси (песок, кусочки угля). Поэтому для очистки отвесьте исходную соль в количестве на 10% больше вычисленного. Отмерьте маленьким цилиндром вычисленное количество дистиллированной воды, вылейте в стакан емкостью 50 мл, нагрейте воду до начала кипения и растворите при помешивании навеску очищаемой соли. Убедитесь, что в приготовленном растворе содержатся хлорид-ионы. Для этого в коническую пробирку добавьте каплю раствора AgNO_3 и две капли азотной кислоты. Выпадет белый осадок (напишите уравнение реакции).

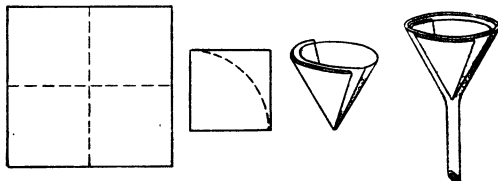


Рис. 74. Приготовление простого фильтра

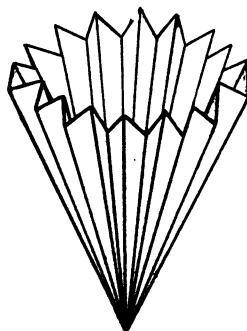


Рис. 75. Складчатый фильтр

После испытания на хлорид-ион нагретый до кипения раствор сульфата меди отфильтруйте через воронку для горячего фильтрования, чтобы отделить нерастворимые примеси. Насыщенный раствор при таком фильтровании не будет охлаждаться, а значит, вещество не будет кристаллизироваться на фильтре и тем самым затруднять процесс фильтрования. Воронка для горячего фильтрования нагревается электрическим током.

Для ускорения фильтрования рекомендуется применять складчатый фильтр, который должен быть приготовлен заранее. Метод изготовления гладких (простых) фильтров см. на рис. 74. Складчатый фильтр (рис. 75) изготавливают следующим образом: сначала делают гладкий

фильтр большого размера, затем складывают его пополам и каждую половину сгибают несколько раз в одну и другую стороны, подобно гармонике. При фильтровании раствора фильтр должен не доходить до краев воронки на 5—10 мм.

Помешивая фильтрат стеклянной палочкой, охладите его сначала до комнатной температуры, а потом до 0°C (в кристаллизаторе с водой и льдом). Выпавшие кристаллы соли отделите от маточного раствора фильтрованием. Лучше всего фильтрование проводить при пониженном давлении на воронке Бюхнера. Это сильно ускоряет процесс фильтрования. Воронку Бюхнера с резиновой пробкой вставляют в колбу Бунзена (толстостенная колба с отростком). На перфорированное дно воронки кладут кружок фильтровальной бумаги, которую смачивают

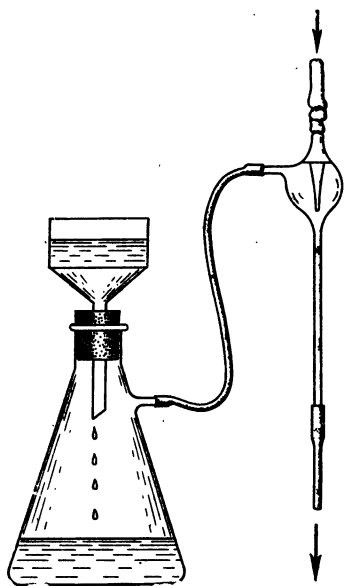


Рис. 76. Фильтрование на воронке Бюхнера



Рис. 77. Возгонка йода

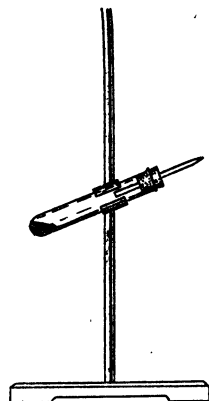


Рис. 78. Плавление йода

водой; боковой отросток соединяют с водяным насосом и отсасывают воду с фильтра для более плотного прилегания его ко дну воронки, а затем наполняют воронку фильтруемым раствором. Фильтрование с помощью воронки Бюхнера показано на рис. 76.

Рекомендуется промыть кристаллы (зачем?) 5—10 мл холодной дистиллированной воды. Снимите кристаллы соли с воронки и отождествите их между листками фильтровальной бумаги до тех пор, пока они не перестанут прилипать к сухой стеклянной палочке. Взвесьте на технических весах полученную соль. Определите в процентах выход соли, принимая вычисленное количество $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которое теоретически должно было бы выделиться, за 100%.

Раствор очищенной соли и маточный раствор испытайте на присутствие хлорид-ионов.

Очистка йода возгонкой. Опыт 2. Взвесьте на техникохимических весах 0,3 г кристаллического йода и 0,1 г йодистого калия¹, поместите

¹ Йодистый калий добавляется для связывания (удаления) возможных примесей хлора и брома, содержащихся в йоде.

их на дно стаканчика для возгонки и перемешайте стеклянной палочкой. Накройте стаканчик круглодонной колбочкой с холодной водой, как показано на рис. 77, и осторожно нагрейте через асбестированную сетку небольшим пламенем горелки. Наблюдается ли образование жидкости при возгонке? Соберите кристаллы йода, взвесьте их и определите процент выхода.

Плавнение йода. *Опыт 3.* Из опыта 2 не следует делать вывод, что йод всегда только возгоняется. Как уже отмечалось в теоретической части, если опыт проводить в условиях, когда парциальное давление паров йода выше давления в тройной точке, то йод, как и другие твердые тела, легко переходит в жидкое состояние. Убедиться в этом можно с помощью нагревания йода в пробирке с капиллярным отверстием.

В небольшую цилиндрическую пробирку насыпьте около 1 г кристаллического йода и закройте пробкой со вставленной в нее капиллярной пипеткой (рис. 78). Нагрейте пробирку на пламени горелки. Наблюдайте, как в этом случае йод плавится, образуя тяжелую жидкость. Запаяйте капилляр, и пробирку с содержимым сдайте лаборанту.

Очистка хлорида натрия.

Опыт 4. Метод основан на том опытном факте, что растворимость электролита всегда уменьшается при введении в раствор другого электролита с одноименным ионом. Так, при введении ионов хлора Cl^- в насыщенный раствор хлористого натрия равновесие



смещается влево, в результате чего выпадают кристаллы соли, не содержащие примесей. Приготовьте насыщенный раствор поваренной соли при комнатной температуре. Для этого разотрите в ступке около 20 г соли и растворите ее в 50 мл воды. Раствор отфильтруйте в стаканчик.

Под тягой соберите прибор, как показано на рис. 79. В круглодонную колбу поместите 10 г хлорида натрия и через воронку добавьте 20—25 мл 70%-ной серной кислоты. Содержимое колбы нагрейте через асбестированную сетку слабым пламенем горелки. Напишите уравнение реакции.

Пропускайте ток хлористого водорода в приготовленный насыщенный раствор хлористого натрия в стаканчике. Когда произойдет насыщение раствора (как это определить?), прекратите пропускать хлористый водород, а полученные кристаллы соли отфильтруйте на воронке Бюхнера, затем высушите в сушильном шкафу и взвесьте. Вычислите выход соли в процентах. Объясните, почему образуется осадок при

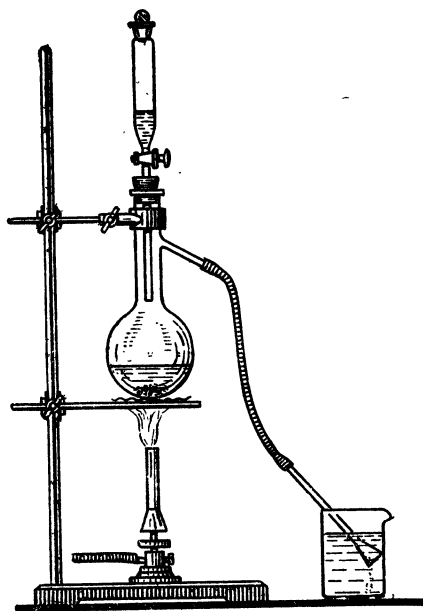


Рис. 79. Очистка хлорида натрия

пропускании хлористого водорода через насыщенный раствор поваренной соли.

Очистка жидкостей. Опыт 5. Получение дистиллированной воды. Соберите прибор для перегонки воды (рис. 72). Налейте раствор сульфата меди в колбу 1 и поместите в нее длинные стеклянные капилляры, необходимые для равномерного кипения жидкости. Заполните холодильник 2 водой (ток воды подается снизу вверх). Приемник 4 закройте пробкой, снабженной алонжем 3 и хлоркальциевой трубкой с натронею известью. Закройте колбу пробкой с термометром, нагрейте раствор до кипения и отгоните 10—15 мл воды. Чистая ли вода получается? Как проверить, не содержит ли эта вода сульфат меди?

Очистка газов. Опыт 6. Произведите очистку углекислого газа, но сначала познакомьтесь с устройством аппарата Киппа, (рис. 45). Зарядите его для получения углекислого газа. Вынув пробку с краном 1, загрузите средний шар 2 мрамором, закройте отверстие среднего резервуара 2 пробкой с газоотводной трубкой и откройте кран. В верхний шар воронки 3 налейте такое количество 20%-ного раствора соляной кислоты, чтобы она, заполнив нижнюю часть аппарата Киппа 4, закрыла часть мрамора, находящегося в среднем резервуаре, после этого закройте кран. Наблюдайте за выделением газа. Присоедините к аппарату Киппа промывную склянку, содержащую небольшое количество дистиллированной воды, и пропустите слабый ток углекислого газа в течение 10—15 мин. Исследуйте содержимое промывной склянки на содержание соляной кислоты. Удалите склянку. Присоедините к аппарату Киппа хлоркальциевую трубку, содержащую обезвоженную сернокислую медь. Пропустите через нее ток углекислого газа. Наблюдайте происходящее явление. По окончании работы запишите в выводах, как можно получить чистый сухой углекислый газ.

Задание 2

Химический эквивалент

Химический эквивалент, или эквивалентная масса элемента, — одна из его важнейших характеристик. Согласно закону эквивалентов все элементы взаимодействуют между собой в массовых количествах, пропорциональных эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2},$$

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

Единица эквивалентной массы определяется из следующих опытных данных:

1. Водород вступает в соединение с кислородом, образуя воду, в массовых отношениях 1,000 : 7,9365 или 1,008 : 8,000.

2. Эквивалентная масса водорода равна его атомной массе. Так как атомная масса водорода равна 1,008, то этому же числу равна и его эквивалентная масса¹. Эквивалент кислорода равен тогда 8,000.

¹ Атомные массы до 1961 г. выражались в кислородных единицах. (Кислородная единица принималась равной $1/16$ части массы атома кислорода.)

С 1961 г. по решению Международного союза чистой и прикладной химии была принята новая шкала атомных масс, в которой средняя масса атома элемента выра-

Зная эквиваленты водорода и кислорода и руководствуясь законом эквивалентов, дадим следующее определение химического эквивалента элемента.

Химический эквивалент, или эквивалентная масса, есть такое его весовое количество, которое в химических реакциях взаимодействует с 8,000 массовыми частями кислорода или с 1,008 массовыми частями водорода, замещая или присоединяя эти количества.

Количество вещества в граммах, численно равное его эквивалентной массе, называется грамм-эквивалентом; соответственно количество вещества в граммах, равное его молекулярной массе, называется грамм-молекулой, или молем.

Согласно закону Авагадро моль любого газа при нормальных условиях, т. е. при 0°C и давлении 1 атм (760 мм рт. ст.) занимает объем 22 400 мл. Грамм-эквивалент водорода, составляющий 1/2 от грамм-молекулы, занимает при нормальных условиях объем 11 200 мл; грамм-эквивалент кислорода, составляющий 1/4 часть грамм-молекулы, занимает объем 5 600 мл.

Наиболее употребительные методы экспериментального определения эквивалентной массы следующие.

1. Метод прямого определения. Эквивалент определяется из данных прямого синтеза кислородного или водородного соединения данного элемента.

Пример. Осторожным окислением 0,253 г чистого металлического магния получен оксид в количестве 0,420 г. Из этих данных вычисляется эквивалент магния, т. е. то его количество, которое соединяется с 8,000 г кислорода:

$$\frac{0,253 \cdot 8,000}{(0,420 - 0,253)} = 12,15.$$

2. Аналитический метод. Производится точный анализ соединения данного элемента с любым другим, эквивалент которого известен, и по составу соединения вычисляется эквивалент.

Пример. Определяется эквивалент хлора по данным анализа хлорида серебра. Известно, что эквивалент серебра равен 107,88.

По данным многочисленных анализов хлорида серебра вычислен его состав: 75,26% серебра, 24,74% хлора. Из этих данных рассчитывается количество хлора, соединяющегося с одним эквивалентом серебра; оно равно

$$\frac{24,74 \cdot 107,88}{75,26} = 35,46.$$

Число 35,46 и представляет собой химический эквивалент хлора.

3. Метод вытеснения водорода. Этот метод применяется для определения эквивалента тех металлов, которые способны вытеснять водород из разбавленных кислот и щелочей.

Пример. При взаимодействии 0,0936 г железа с серной кислотой выделилось при нормальных условиях 37,3 мл водорода.

жается отношением этой массы к $1/12$ массы нейтрального атома (изотопа) ^{12}C . Эта шкала имеет преимущества для измерения масс наиболее точным масс-спектроскопическим методом.

Новая единица масс меньше прежней на 0,0043%. Переходный коэффициент 0,999956. В большинстве случаев при приблизительных химических расчетах атомные массы и связанные с ними константы можно считать прежними.

Так как химический эквивалент соответствует 11 200 мл выделившегося водорода (по массе 1,008 г), то эквивалент железа оказывается равным

$$\frac{0,0936 \cdot 11200}{37,3 \cdot 1,008} = 27,9.$$

4. Электрохимический метод. Определяется масса элемента, осаждающегося на электроде при электролизе его соли. Эквивалент рассчитывается по закону Фарадея: при прохождении через раствор электролита 96 500 кулонов электричества на электроде выделяется один грамм-эквивалент вещества.

Пример. При пропускании через раствор нитрата серебра электрического тока силой в 2 А в течение 2412 с выделилось 0,535 г серебра. Отсюда эквивалент серебра получается равным

$$\frac{0,535 \cdot 96\,500}{2 \cdot 2412} = 107.$$

Химический эквивалент можно вычислить, зная атомную массу и валентность элемента, так как эквивалент равен атомной массе A , деленной на валентность B :

$$\mathcal{E} = \frac{A}{B}.$$

Например, магний двухвалентен, его эквивалент равен $\frac{24,32}{2}$. Зная эквивалент элемента и его валентность, можно определить его атомную массу.

Элемент с переменной валентностью имеет несколько значений эквивалентов. Например, эквивалент азота в соединениях NH_3 , NO , NO_2 имеет значения: в аммиаке — $14/3$, в оксиде азота — $14/2$ и в диоксиде азота — $14/4$.

Экспериментальная часть

Определение химического эквивалента металла по объему вытесненного водорода (полумикрометод). В настоящей работе каждому студенту выдается взвешенная пластинка из металла, эквивалент которого надлежит определить.

Описание прибора. Прибор для определения химического эквивалента металлов изображен на рис. 80. Он состоит из следующих частей: бюретки на 50 мл 1; двухюленной пробирки (пробирки Оствальда) 2; открытой трубки, служащей в качестве уравнительного сосуда, 3; стеклянного крана 4 (кран можно заменить зажимом).

Для соединений употребляются резиновые трубки и пробки с просверленными отверстиями, для укрепления прибора необходим штатив с держателями и зажимами.

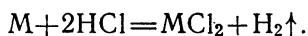
Соберите прибор по рис. 80, а, в уравнительный сосуд налейте воду, которая заполнит бюретку и вытеснит из прибора избыток воздуха через открытый кран 4. Бюретку укрепите на штативе так, чтобы уровни воды в бюретке и открытой трубке совпадали с нулевым делением. Для удобства отсчетов бюретку целесообразно опустить так, чтобы нулевое деление было на уровне глаз наблюдателя. Отсчеты уровня жидкости делайте по нижнему краю мениска.

Металлическую пластинку поместите в одно из колен пробирки, в другое колено пробирки налейте из маленького мерного цилиндра 24%-ный раствор соляной кислоты, если определяется эквивалент железа или цинка. Для определения эквивалента алюминия можно взять 10%-ный раствор гидроксида калия. Растворы кислоты или щелочи для ускорения реакции берутся в количестве, превышающем теоретическое.

Прежде чем проводить реакцию, проверьте прибор на герметичность (герметичность прибора — залог успеха опыта). Для этого плотно вставьте пробки и закройте кран тройника, уравнильный сосуд снимите с держателя и опустите вниз на 15—20 см. Уровень воды в бюретке несколько снизится и останется без изменения, если прибор герметичен. При возвращении сосуда на прежнее место вода в нем и в бюретке должна быть на том же нулевом уровне.

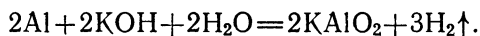
Если обнаружите, что прибор негерметичен, то найдите причину неполадки и устраните ее, проверив надежность крана и пробок. После того как установите, что прибор герметичен, поверните пробирку таким образом, чтобы жидкость (кислота или щелочь) перелилась в то колено пробирки, где находится металл.

Реакция железа и цинка с разбавленной соляной кислотой идет по уравнению



Под знаком M подразумевается Fe или Zn . Реакция с железом требует подогрева, который надо проводить осторожно и с перерывами. (Нагрев рекомендуется проводить, погружая реакцию пробирку в стакан с горячей водой.)

Реакция алюминия со щелочью идет по уравнению



В конце опыта и эту реакцию рекомендуется ускорять нагреванием. Водород, выделяющийся в результате взаимодействия металла с раствором (кислоты или щелочи), вытесняет из бюретки воду. Уравнильный сосуд при этом надо опускать и во время опыта стараться держать воду в нем и бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора было все время близким к атмосферному.

Пока идет реакция, зарисуйте в своей тетради установку и запишите показания барометра — p и термометра — $t^\circ C$.

Когда весь металл растворится, прекратится понижение уровня воды в бюретке. Окончательный точный отсчет показаний на бюретке сделаете после того, как пробирка охладится до комнатной температуры.

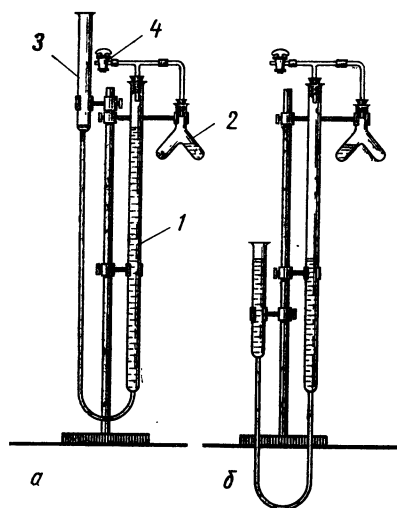


Рис. 80. Прибор для определения химического эквивалента металлов: а — до опыта; б — в конце опыта

Результаты измерений запишите в следующем порядке.

Масса металлической пластинки m — г
Объем вытесненного газа в условиях опыта v — .мл
Температура опыта t — °C
Атмосферное давление (по барометру) p — . мм рт. ст.
Давление насыщенного водяного пара h при температуре t — мм рт. ст.¹.

Приведите объем выделившегося водорода к нормальным условиям. При этом учтите, что водород, собранный над водой, содержит водяной пар и что общее давление газа в бюретке, равное атмосферному давлению, складывается из парциальных давлений водорода и водяного пара.

Таким образом, объем водорода при нормальных условиях определяется по уравнению

$$v_0 = \frac{v(p-h) \cdot 273}{(273+t) \cdot 760}.$$

Эквивалент металла, соответствующий 1,008 г водорода (по объему 11 200 мл), рассчитывайте по формуле

$$Э_M = \frac{11200 m}{v_0}.$$

Опыт проведите 2 раза. Величину химического эквивалента металла рассчитайте как среднее из двух определений. Зная, что химический эквивалент элемента равен частному от деления атомной массы на валентность, сравните вычисленную величину эквивалента (так называемый теоретический эквивалент) с экспериментально найденным. Валентность железа в данном случае +2.

В заключение вычислите величину ошибки в процентах по формуле:

$$\text{ошибка} = \frac{(\text{экв}_{\text{теор}} - \text{экв}_{\text{эксп}}) \cdot 100}{\text{эквивалент теоретический}}.$$

Задачи и вопросы

Задача 1. Оксид железа содержит 69,9% железа (по массе). Найдите эквивалент железа в этом соединении и выведите формулу соединения. Рассчитайте атомную массу железа, если степень его окисления равна +3.

Задача 2. В кислородном соединении бериллия содержится 64% кислорода. Определите эквивалент бериллия и формулу соединения.

Задача 3. В кислородном соединении мышьяка содержится кислорода 24,26% (по массе). Рассчитайте эквивалент мышьяка в данном соединении и определите формулу соединения.

Задача 4. На восстановление 3,398 г оксида металла пошло 5320 мл водорода (при нормальных условиях). Рассчитайте эквивалент оксида и металла.

Задача 5. Выведите формулу соединения, содержащего 1,59% водорода, 22,21% азота и 76,20% кислорода.

Задача 6. При взаимодействии 0,0749 г металлической пластинки с избытком раствора соляной кислоты выделилось 28,5 мл водорода, измеренных при температуре 22°C и давлении 745 мм рт. ст. (водород собран под водой). Напишите уравнение реакции. Определите эквивалент металла. Зная, что его валентность равна 2, определите его атомную массу.

Задача 7. При взаимодействии 0,023 г металлической проволоки с раствором КОН выделилось 32,3 мл водорода (собранного над водой). Условия опыта: темпе-

¹ См. приложение.

ратура — 19,5°, давление — 763 мм рт. ст. Напишите уравнение реакции. Определите эквивалент металла. Зная, что его валентность равна 3, определите его атомную массу.

Задача 8. При электролизе раствора соли пропущен ток силой 1 А в течение 8 мин. При этом на катоде выделилось 9,53 г металла. Определите его эквивалент.

Задача 9. Выведите формулу соединения, содержащего 32,43% натрия, 22,55% серы и 45,02% кислорода.

Задание 3

Эквивалент сложных веществ

Понятие о химическом эквиваленте распространяется и на сложные соединения типа кислот, солей и оснований. Для этих соединений характерна их способность к реакциям обмена, причем одна из обменивающихся частей представляет элементы: водород в кислотах и металл в основаниях и солях (в аммонийных солях и гидроксиде аммония роль металла играет группа NH_4^+).

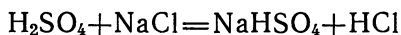
Ввиду этого за эквивалент кислоты принимается такое весовое ее количество, которое содержит 1,008 массовой части (мас. ч.) водорода, способного к обмену на металл. Другими словами, эквивалент кислоты равен молекулярной массе кислоты $M_{\text{кисл}}$, деленной на ее основность. Основность кислоты определяется числом атомов водорода в ее молекуле, которые могут замещаться на атомы металла. Например, эквивалент хлороводородной кислоты HCl равен 36,46 (36,46/1); эквивалент серной кислоты H_2SO_4 равен 49,01 (98,02/2); эквивалент фосфорной кислоты H_3PO_4 равен 32,66 (98,00/3); эквивалент уксусной кислоты CH_3COOH равен 60,05 (60,05/1).

За эквивалент соли или основания принимается такое их количество, которое содержит эквивалент металлической составной части (для аммонийных солей 18,032 мас. ч. группы NH_4^+). Следовательно, эквивалент соли равен молекулярной массе этой соли, деленной на произведение числа атомов металла на валентность металла. Например, эквивалент соли NaCl равен ее молекулярной массе — 58,46; соли CaCl_2 — $110,99/2 = 55,49$; эквивалент $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ равен молекулярной массе этой соли, деленной на 6, — $342,15/6 = 57,02$.

Эквивалент основания равен молекулярной массе основания, деленной на число групп OH в молекуле основания. Например, эквивалент KOH равен его молекулярной массе — 56,0, эквивалент $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равен $74,09/2 = 37,04$ и т. д.

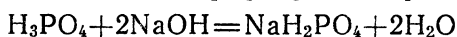
Очевидно, что и для кислот, солей и оснований имеет место закон эквивалентов, т. е. кислоты, соли и основания взаимодействуют друг с другом в отношении их эквивалентных весов.

В различных частных случаях в зависимости от проводимых реакций эквивалент сложных веществ может иметь различное значение. Так, в реакции получения гидросульфата натрия



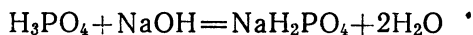
эквивалент H_2SO_4 численно равен молекулярной массе 98,02, так как в этой реакции от каждого моля кислоты участвует 1 моль ионов водорода, т. е. 1 моль H_2SO_4 взаимодействует с одним эквивалентом хлорида натрия.

В реакции получения моногидрофосфата натрия



1 моль фосфорной кислоты реагирует с двумя эквивалентами NaOH. Поэтому в данной реакции $\text{Э}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ равен 49 (98/2).

В реакции получения дигидрофосфата



эквивалент фосфорной кислоты равен молекулярной массе, так как 1 моль фосфорной кислоты взаимодействует в этой реакции с одним эквивалентом NaOH.

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент сложного вещества также рассчитывается в зависимости от реакции. Он равен молекулярной массе вещества, деленной на число электронов, приобретенных или отданных в изучаемой реакции.

Понятие о нормальности, титре и титровании. Эквивалент многих сложных соединений определяется в растворах. Концентрацию растворенных веществ удобно выражать двумя способами: через нормальность и через титр.

Нормальность (н.), или нормальная концентрация, — это количество грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 г-экв растворенного вещества, называется нормальным; если в 1 л раствора содержится 0,1 г-экв — раствор децинормальный, если 0,01 — санинормальный, 0,5 г-экв — полунормальный. Нормальность записывается так: в децинормальном растворе $n = 0,1$; в санинормальном $n = 0,01$. Если в 1 л раствора содержится, например, 0,1356 г-экв, $n = 0,1356$.

Количество растворенного вещества в граммах, содержащегося в 1 мл раствора, называется титром раствора — T . Раствор, титр которого точно известен, называется титрованным. Между нормальностью n , эквивалентной массой и титром T имеются следующие соотношения:

$$T = \frac{n \cdot \text{экв. масса}}{1000}, \quad (1)$$

$$\text{экв. масса} = \frac{T \cdot 1000}{n}. \quad (2)$$

Для определения эквивалента кислоты пользуются титрованным раствором щелочи, а для определения эквивалента щелочи — титрованным раствором кислоты.

Процесс определения концентраций растворенных веществ при помощи титрованных растворов называется титрованием. При титровании к раствору неизвестной концентрации (допустим, кислоты) прибавляют постепенно при помешивании по каплям титрованный раствор (в данном случае щелочи) до тех пор, пока не окончится реакция между кислотой и щелочью — реакция нейтрализации. Окончание реакции нейтрализации определяется индикаторами — веществами, меняющими свою окраску при переходе от кислой или щелочной среды к нейтральной. С помощью индикаторов устанавливается точно момент нейтрализации кислоты щелочью или, наоборот, щелочи кислотой.

Если растворы кислоты и основания имеют одинаковую нормальность, то это значит, что они содержат в одинаковых объемах равное число грамм-эквивалентов, и так как вещества вступают в реакцию в эквивалентных количествах, то реакция между такими растворами кис-

лоты и щелочи произойдет полностью при смешении равных объемов.

Если же растворы кислоты и щелочи неодинаковой нормальности, то реакция между ними пройдет полностью в тот момент, когда

$$V_{\text{осн}} \cdot N_{\text{осн}} = V_{\text{кисл}} \cdot N_{\text{кисл}}, \quad (3)$$

где $V_{\text{осн}}$ — количество миллилитров раствора основания; $N_{\text{осн}}$ — нормальность раствора основания; $V_{\text{кисл}}$ — количество миллилитров раствора кислоты; $N_{\text{кисл}}$ — нормальность раствора кислоты.

Произведение нормальности раствора на объем, выраженный в литрах (или в мл), представляет собой количество г-экв. При различной нормальности растворов отношения объемов обратно пропорциональны нормальностям:

$$\frac{V_{\text{осн}}}{V_{\text{кисл}}} = \frac{N_{\text{кисл}}}{N_{\text{осн}}}. \quad (4)$$

Экспериментальная часть

Определение эквивалента кислоты методом титрования. В основе метода лежит реакция взаимодействия кислоты со щелочью — реакция нейтрализации, которая проводится в растворах. Поэтому прежде чем приступить к задаче по определению эквивалента кислоты, выполните некоторые опыты по определению концентраций растворенных в воде кислот и оснований.

Получите от лаборанта бюретку на 50 мл, пипетку на 10—15 мл, две мерные колбочки на 100 мл, три конические колбочки для титрования, мерный цилиндр на 10 мл, фарфоровую чашку для отвешивания щелочи и воронку. Посуду предварительно чисто вымойте.

В настоящей работе при помощи бюреток и пипеток производится точное измерение объемов, а это может быть выполнено только в том случае, если посуда хорошо вымыта и если на ее стенках, когда жидкость вылита, не остается капелек. В работе с бюретками и пипетками руководствуйтесь теми приемами, которые описаны в I части практикума.

Опыт 1. Приготовление растворов кислоты и щелочи. Приготовьте по 100 мл 0,1 н. растворов H_2SO_4 и NaOH . Рассчитайте предварительно, какое количество концентрированной серной кислоты (96%, плотность 1,84 г/см³) надо взять, чтобы при растворении в объеме 100 мл получился 0,1 н. раствор.

В чистую мерную колбочку на 100 мл налейте небольшое количество дистиллированной воды и затем отмеренный с помощью мерного цилиндра вычисленный объем концентрированной серной кислоты. После этого в колбочку долейте воды до метки, причем у самого мениска воду приливайте по каплям из стеклянной капельницы. (Объем прозрачной жидкости отмеривают всегда по нижнему мениску.) После заполнения до метки колбочку плотно закройте пробкой и раствор тщательно перемешайте, чтобы концентрация его была одинаковой во всем объеме.

Раствор щелочи приготовьте исходя из твердого гидроксида натрия, который отвесьте в фарфоровой чашке на технических весах с точностью до десятых долей грамма. Вещество растворяйте осторожно сначала в небольшом количестве воды в чашке, потом перелейте раствор во вторую мерную колбочку на 100 мл, ополоснув 2—3 раза водой фарфоровую чашку. Долейте колбочку водой до метки, размешайте так же, как и в случае с серной кислотой.

Как видно из способа приготовления, концентрации полученных растворов приблизительно, не точно децинормальные. В следующих опытах вы приступите к точному установлению концентраций приготовленных растворов при помощи имеющихся в лаборатории титрованных растворов, которые хранятся в бутылках с присоединенными к ним бюретками, как изображено на рис. 81.

Для наполнения бюретки достаточно открыть зажим, находящийся на каучуковой трубке *D*, соединяющей стеклянный сифон *C* с бюреткой *F*; при этом воздух, вытесняемый из бюретки раствором, будет по трубке *E* переходить в сосуд *B* на место вытекающего оттуда раствора.

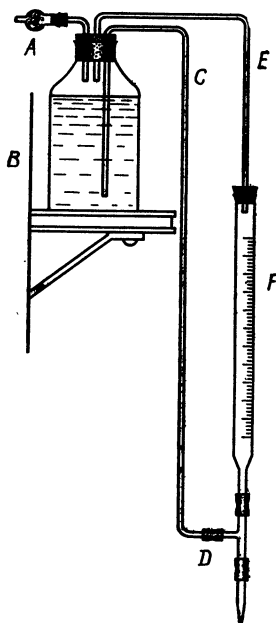


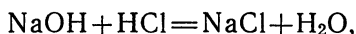
Рис. 81. Прибор для титрования

С внешним воздухом система сообщается через трубку *A*, наполненную натронной известью для поглощения CO_2 .

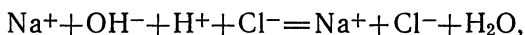
Опыт 2. Точное установление концентрации приготовленного раствора NaOH при помощи титрования раствором HCl . Небольшим количеством приготовленного раствора ополосните бюретку для удаления воды с ее стенок. Укрепите бюретку зажимом в штативе и заполните ее через воронку NaOH до нулевой метки, отсчитывая уровень по нижнему мениску.

Пипеткой на 10—15 мл налейте в три конические колбочки титрованный раствор соляной кислоты, нормальность которой вам сообщается преподавателем. В каждую из конических колбочек добавьте по 2—3 капли индикатора — фенолфталеина, который остается бесцветным в кислотной среде и окрашивается в малиново-красный цвет в щелочной.

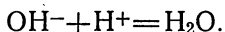
Титрование кислоты щелочью проводите следующим образом: под бюреткой на белый лист бумаги поставьте коническую колбочку. Правой рукой регулируйте скорость подачи жидкости из бюретки, а левой размешивайте раствор. Капля за каплей щелочь постепенно нейтрализует кислоту. Уравнение реакции



или в ионном виде



по сокращению:



Количество свободной кислоты в колбочке постепенно уменьшается, и наконец, кислота будет полностью нейтрализована, после чего добавление одной капли щелочного раствора вызовет появление розовой окраски. Титрование считают законченным, когда розовая окраска при помешивании колбочки не исчезает в течение 1 мин¹.

¹ Этот момент служит признаком достижения так называемой точки эквивалентности, когда на определенное количество кислоты израсходовано эквивалентное количество щелочи. Это конец реакции нейтрализации.

Отсчитайте по бюретке объем щелочи, израсходованной на нейтрализацию раствора титруемой вами кислоты. Титрование проведите 2—3 раза, каждый раз начиная титрование от нулевой метки. Объемы израсходованной щелочи не должны отличаться больше чем на 0,1—0,2 мл. Из полученных двух-трех результатов возьмите среднее значение. Для расчета нормальности раствора используйте уравнение, согласно которому отношения прореагировавших объемов кислоты и основания обратно пропорциональны нормальностям растворов (уравнение (4)). Допустим, что на взятые для титрования 10 мл раствора HCl ($n=0,1050$) пошло 11,2 мл раствора NaOH. Подставляя эти данные в уравнение (4), получаем

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{0,1050 \cdot 10}{11,2} = 0,0937.$$

Зная, что эквивалентная масса NaOH равна 40,0, находим, что титр нашего щелочного раствора равен

$$\frac{0,0937 \cdot 40}{1000} = 0,00385 \text{ г/мл.}$$

Опыт 3. Точное установление концентрации приготовленного раствора серной кислоты. Зная точную концентрацию раствора щелочи, которой вы заполняете бюретку, определите теперь концентрацию приготовленного вами раствора серной кислоты. Для этого в чисто вымытые конические колбочки налейте пипеткой на 10 мл точно измеренные объемы раствора серной кислоты, добавьте в каждую колбу по 2—3 капли фенолфталеина и протитруйте кислоту так, как вы это делали с растворами соляной кислоты.

Допустим, что на взятые для титрования 10 мл раствора серной кислоты пошло 12,5 мл раствора NaOH. Используйте уравнение (4). Получите

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,0937 \cdot 12,5}{10} = 0,1171.$$

Зная нормальность раствора кислоты и то, что эквивалентная масса серной кислоты равна 49, рассчитайте ее титр, используя уравнение (1). Допустимое расхождение между двумя параллельными измерениями объемов 0,05 мл (1—2 капли).

Запишите результаты опытов по следующей форме:

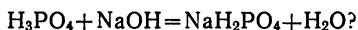
Объем раствора кислоты, мл	Объем раствора щелочи, мл	Примечание

Опыт 4. Контрольная задача. Определение эквивалента неизвестной кислоты. Дайте преподавателю чисто вымытую мерную колбу на 100 мл, в которую вам нальют несколько миллилитров раствора неизвестной вам кислоты. Количество кислоты в граммах, содержащееся в мерной колбочке, студенту сообщается. Мерную колбу осторожно заполните водой до метки и перемешайте так, как это делали раньше в

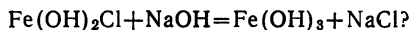
опытах 2 и 3. Наберите из мерной колбы пипеткой раствор исследуемой кислоты в коническую колбу, добавьте по 2—3 капли фенолфталеина в каждую. Оттитруйте раствор кислоты раствором щелочи. Из проведенных двух-трех титрований возьмите средний результат. Рассчитайте нормальность кислоты, используя уравнение (4). Зная количество кислоты в граммах, содержащееся в колбе, рассчитайте титр раствора и затем эквивалентную массу кислоты.

Вопросы и задачи

1. Чему равен эквивалент фосфорной кислоты в реакции



2. Чему равен эквивалент соли $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в реакции



3. В 200 мл раствора содержится 0,49 г H_2SO_4 . Рассчитайте нормальность и титр раствора.

4. При титровании на 15 мл 0,61 н. раствора КОН пошло 18,5 мл раствора HCl . Рассчитайте нормальность и титр соляной кислоты.

5. Вычислите эквивалент кислоты, 15 г которой содержат 0,25 г водорода, способного замещаться металлом.

Задание 4

Молекулярная масса газообразных веществ

Молекулярная масса — основная характеристика каждого индивидуального вещества, простого или сложного. Молекулярной массой вещества называется масса его молекулы, выраженная в углеродных единицах. Количество вещества, масса которого в граммах численно равна молекулярной массе, называется грамм-молекулой или молем.

По закону Авогадро в равных объемах газов при одинаковых условиях температуры и давления содержится равное число молекул. Так как молекулярная масса вещества пропорциональна массе отдельной молекулы, то из закона Авогадро следует, что моль любого вещества и в газообразном состоянии при одинаковых условиях занимает один и тот же объем, называемый грамм-молекулярным или молярным объемом.

При нормальных условиях молярный объем газа равен 22 400 мл; этот объем занимает при нормальных условиях моль любого газа: 2,016 г водорода, 32 г кислорода, 18 г водяного пара, 44 г углекислого газа. Молярный объем газообразных веществ не зависит, следовательно, от природы вещества. Он представляет собой универсальную постоянную величину.

Экспериментальное определение молекулярной массы газообразных веществ основано на применении закона Авогадро и следствий из него. При этом молекулярная масса газа может быть определена даже и в том случае, если состав исследуемого соединения неизвестен.

1. Определение молекулярной массы газообразных веществ на основании молярного объема. Зная массу газа в определенном объеме, можно легко найти молекулярную массу газа. Например, g г исследуемого газа занимают при нормальных условиях объем v_0 (выраженный в литрах). Требуется найти M — молекулярную массу газа. Так как моль газа занимает при нормальных условиях объем, равный 22,4 л, то

молекулярная масса определяется как количество газа, занимающее 22,4 л.

Выражение g/v_0 представляет собой массу одного литра газа при нормальных условиях, т. е. плотность газа. Следовательно, молекулярная масса газа может быть выражена как произведение из его плотности D_0 на 22,4:

$$M_{\text{газа}} = 22,4 \cdot D_0. \quad (1)$$

Например, 2,63 л газа, взятого при нормальных условиях, имеют массу 4,0. Отсюда плотность газа D_0 равна $4,00/2,63 = 1,52$ и его молекулярная масса равна $22,4 \cdot 1,52 = 34,0$.

Если объемы газов измерены при температурах и давлениях, отличных от нормальных, то для вычисления плотности D_0 объемы газов необходимо привести к нормальным условиям. Приведение объемов газов к нормальным условиям проведите с учетом парциального давления водяных паров, если газ был собран над водой.

2. Определение молекулярной массы газа при помощи относительной плотности (по водороду или воздуху). Для определения молекулярной массы газа удобно пользоваться понятием относительной плотности. Относительной плотностью называется отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа, взятых при одних и тех же условиях температуры и давления. В качестве эталона для сравнения берут либо легчайший газ — водород, либо воздух как наиболее доступный.

Если исследуемый газ A , находящийся в некотором объеме v , весит g_1 г, то g_1 равен произведению из молекулярной массы M_A на число молекул n , содержащихся в объеме v : $g_1 = n \cdot M_A$. Другой газ, взятый для сравнения, в таком же объеме при той же температуре и том же давлении согласно закону Авогадро содержит такое же число молекул n , и масса его равна g_2 :

$$g_2 = n \cdot M_B. \quad (2)$$

Отношение масс g_1/g_2 , равное отношению молекулярных масс M_A/M_B и показывающее, во сколько раз первый газ тяжелее второго, называется плотностью исследуемого газа по отношению ко второму или просто относительной плотностью.

Если плотность исследуемого газа определяется по водороду, молекулярная масса которого равна 2,016, то молекулярная масса газа A равна

$$M_A = 2,016 \cdot D_{\text{по } H_2} \simeq 2 \cdot D_{\text{по } H_2}. \quad (3)$$

Молекулярная масса взятого для сравнения воздуха определяется как средняя по составу. В воздухе содержится по массе 24% кислорода и 76% азота. Средняя молекулярная масса воздуха

$$\frac{24 \cdot 32 + 76 \cdot 28}{100} \simeq 29$$

(число 29 рекомендуется запомнить). Таким образом, если плотность исследуемого газа определялась по воздуху, то для расчетов молекулярной массы газа применяется относительная плотность по воздуху:

$$M_A \simeq 29 \cdot D_{\text{по возд.}} \quad (4)$$

Если известна молекулярная масса газообразного соединения, то можно решить обратную задачу: разделив молекулярную массу газа на 29, найти его плотность по воздуху. Отсюда решим, легче или тяжелее воздуха исследуемый газ.

Пример. Плотность аммиака по водороду равна 8,44, а по воздуху — 0,59. Отсюда молекулярная масса аммиака определяется равной 17, так как

$$2D_{\text{по } H_2} = 2 \cdot 8,44 = 17 \text{ и } 29 \cdot D_{\text{по возд}} = 29 \cdot 0,59 = 17.$$

При определении молекулярной массы газа по относительной плотности необязательно приводить объемы газов к нормальным условиям.

3. Определение молекулярной массы при использовании уравнения Клапейрона — Менделеева. Уравнение Клапейрона $\frac{p \cdot v}{T} = r$, где r — величина, постоянная для одной и той же массы газа, но меняющаяся с изменением природы газа, выводится из сочетания законов Бойля — Мариотта и Гей-Люссака без использования закона Авогадро.

Для моля любого газа

$$\frac{p \cdot v}{T} = R \text{ или } p \cdot v = RT; \quad (5)$$

R называется универсальной газовой постоянной. Выражение $p \cdot v = RT$, применяемое к молю любого газа, называется обобщенным уравнением Клапейрона — Менделеева. Численное значение R зависит от единиц объема и давления. Если давление измеряется в атмосферах, а объем в литрах, то

$$R = \frac{1 \cdot 22,4}{273,16} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}}.$$

В других единицах:

$$R = 8,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}, R = 1,99 \text{ кал/К} \cdot \text{моль}.$$

Для n молей уравнение Клапейрона — Менделеева принимает следующий вид: $p v = n R T$, где n — число молей газа — может быть выражено как частное от деления массы вещества на его молекулярную массу. Тогда предыдущее уравнение записывается так:

$$p v = \frac{g}{M} R T. \quad (6)$$

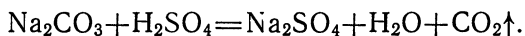
Если известны масса, объем, давление и температура газа, то из последнего уравнения может быть определена молекулярная масса газа по формуле

$$M = g \frac{R T}{p v}. \quad (7)$$

Опыт. Определение молекулярной массы газообразного вещества на примере углекислого газа. Опыт проводите в том же приборе, в котором определялся химический эквивалент металлов. В одно из колен реакционной пробирки налейте из бюретки 10 мл титрованного раствора соды Na_2CO_3 . В другое колено пробирки налейте при помощи маленького мерного цилиндра 5 мл 10—12%-ной H_2SO_4 .

Взятое количество раствора соды должно быть таково, чтобы в результате взаимодействия с серной кислотой выделялось ~ 40 мл углекислого газа. В качестве уравнивающей жидкости в этом опыте применяется насыщенный раствор NaHCO_3 .

Как было описано ранее, сначала жидкость в бюретке установите на нулевом делении. Затем проверьте герметичность прибора, после чего при повороте пробирки Оствальда постепенно и осторожно при помешивании прилейте в раствор соды раствор серной кислоты, взятой в избытке. Вначале реакция идет бурно, а в конце опыта для удаления следов углекислоты пробирку погрузите на некоторое время в стакан с горячей водой. Реакция идет по уравнению



Объем выделившегося газа измерьте после того, как пробирка охладится до комнатной температуры. Одновременно измерьте температуру и барометрическое давление.

Приведите к нормальным условиям объем газа с учетом давления водяных паров. Давление водяного пара над раствором NaHCO_3 примите равным давлению пара над водой. Зная массу углекислого газа g и приведенный к нормальным условиям объем v_0 , выраженный в миллилитрах, рассчитайте его плотность:

$$D_{\text{CO}_2} = g/v_0,$$

откуда $M_{\text{CO}_2} = 22,4 D_{\text{CO}_2}$.

Опыт повторите 2 раза. Молекулярную массу CO_2 рассчитайте как среднюю из результатов двух опытов.

Вопросы и задачи

1. 1,5 г газообразного вещества, содержащего 20% водорода и 80% углерода, занимают объем 1120 мл при нормальных условиях. Определите молекулярную массу газа и его химическую формулу.

2. Плотность газа по водороду равна 16. Определите молекулярную массу газа.

3. Плотность по водороду газа, содержащего 27,27% углерода и 72,72% кислорода, равна 22. Определите молекулярную массу газа и его химическую формулу.

Задание 5

Тепловые эффекты химических реакций

Химические процессы протекают обычно или с выделением, или с поглощением энергии: тепловой, электрической, световой, механической. В некоторых реакциях энергия проявляется одновременно в различных формах. Чаще всего химические реакции сопровождаются тепловыми явлениями, которые изучают в особом разделе химии — термохимии. Экспериментально тепловые эффекты определяют в специальных приборах — калориметрах.

Термохимические исследования применяются как для практических целей, например для составления тепловых балансов технологических процессов, так и для решения ряда теоретических вопросов; в частности, термохимические исследования дают возможность установить связь между строением вещества и его энергетическими характеристиками.

Об единицах измерения теплоты. В качестве единицы измерения

теплоты с давних пор употребляют калорию, численно равную тому количеству теплоты, которое необходимо для нагрева одного грамма воды на один градус — от 19,5 до 20,5°C.

В целях единообразия и совершенствования нескольких существующих в науке и технике систем измерения в 1960 г. XI Генеральная международная конференция по мерам и весам приняла новую международную систему мер и единиц измерения. Эта система сокращенно называется СИ (система интернациональная).

В качестве основной единицы для измерения теплоты в СИ установлена единица работы — джоуль. Работа и теплота могут быть измерены одной и той же единицей. Калория сохраняется как внесистемная единица, величина которой принята равной 4,184 Дж (джоуль равен 0,239 калории). Таким образом, точное значение калории теперь связывается не с теплоемкостью воды, а с единицей работы — джоулем.

В настоящее время, однако, не отказываются еще от применения калории, так как это позволяет сравнивать без пересчетов результаты современных работ с экспериментальным и справочным материалом, накопленным за последние десятки лет и выраженным большей частью в калориях.

Обозначение тепловых эффектов. Процессы, происходящие при постоянном объеме, называются изохорными; процессы, происходящие при постоянном давлении, называются изобарными.

Если вследствие химического изохорного ($v = \text{const}$) процесса выделяется теплота $+Q_v$, то это выделение теплоты соответствует убыли внутренней энергии системы. Эта убыль обозначается $-\Delta U$. Поглощение же теплоты в изохорном процессе $-Q_p$ соответствует приросту внутренней энергии системы, которая обозначается $+Q_p$. Выделение теплоты в изобарном процессе $+Q_p$ соответствует убыли энтальпии в системе и обозначается $-\Delta H$; поглощение теплоты в изобарном процессе $-Q_p$ соответствует увеличению энтальпии и обозначается $+\Delta H$.

ΔH — изменение энтальпии в газовой реакции — равно $\Delta U + p\Delta v$, где $p\Delta v$ равно работе, совершенной при изменении объема от v_1 до v_2 . Если в газовой реакции не происходит изменения числа реагирующих молекул, то $\Delta U = \Delta H$.

Работа при расширении или сжатии жидких и твердых тел очень мала, и ею можно пренебречь. Отсюда в реакциях жидких и твердых тел ΔU практически равно ΔH ($Q_v = Q_p$).

Итак, в экзотермическом процессе:

$$\text{изохорном } Q_v > 0; \Delta U < 0;$$

$$\text{изобарном } Q_p > 0; \Delta H < 0.$$

В эндотермическом процессе:

$$\text{изохорном } Q_v < 0; \Delta U > 0;$$

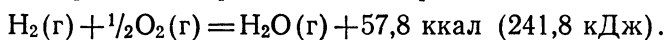
$$\text{изобарном } Q_p < 0; \Delta H > 0.$$

Значения Q , ΔU , ΔH , $p\Delta v$ выражаются в одних и тех же единицах (в калориях или джоулях). Символы Q_v и Q_p приняты в термохимической системе обозначения, а соответствующие им ΔU и ΔH — в термодинамической. Как видно, термодинамические и термохимические обозначения противоположны по знаку.

В большинстве случаев калориметрические измерения проводят при постоянном атмосферном давлении, т. е. обычно измеряют изобарные тепловые эффекты.

Термохимические уравнения. При изучении тепловых явлений в химических реакциях принято пользоваться так называемыми термохимическими уравнениями, в которых отражаются тепловые измерения системы. Термохимические уравнения записываются, как обычные уравнения химических реакций, но с указанием величины и знака теплового эффекта реакции; в случае экзотермических реакций с правой стороны уравнения отмечают количества выделившейся теплоты со знаком «плюс», а в случае эндотермических реакций — количества поглощенной теплоты со знаком «минус». При этом у формулы каждого вещества индексом указывается его физическое состояние: газообразное (г), жидкое (ж), кристаллическое (к) или раствор (р-р).

Количество теплоты, выделенное или поглощенное при образовании одного моля химического соединения из простых веществ, называется теплотой образования химического соединения. Например, на основании уравнения реакции, происходящей при постоянном давлении,



$$\Delta H = -57,8 \text{ ккал (-241,8 кДж)}$$

следует, что +57,8 ккал (241,8 кДж) есть теплота образования воды в парообразном состоянии. Теплота образования простых веществ (O_2 , H_2 и т. д.) принята равной нулю.

Тепловые эффекты реакций в новейшей справочной литературе выражаются по термодинамической системе и обычно отнесены к так называемым стандартным условиям: к температуре 25°C (298 К) и давлению 1 атм.

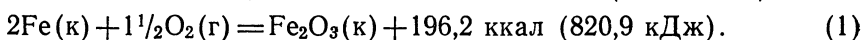
Например, теплота образования воды (по термодинамической системе энтальпия образования воды) записывается так:

$$\Delta H_{\text{обр}, 298}^0 = -57,8 \text{ ккал (-241,8 кДж)}.$$

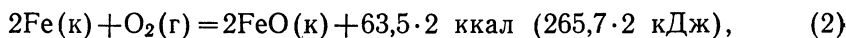
Верхний индекс указывает на то, что вещества взяты в стандартном состоянии, устойчивом при одной атмосфере.

Термохимические расчеты основаны на применении закона Гесса (1836 г.), который формулируется так: тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении или объеме не зависит от способа ее проведения, а зависит лишь от начального и конечного состояний реагирующих веществ. Отсюда если химический процесс проходит в несколько стадий, то общий тепловой эффект процесса равен сумме тепловых эффектов промежуточных стадий.

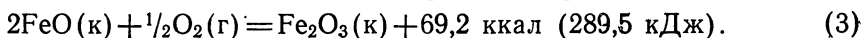
Пример 1. Железо, реагируя с кислородом, может образовывать сразу оксид железа Fe_2O_3 с выделением 196,2 ккал (820,9 кДж):



Но эта же реакция может пройти в две стадии. Сначала железо окисляется до закиси:



затем один оксид железа переходит в другой по уравнению



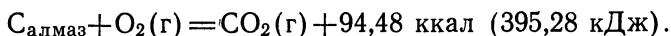
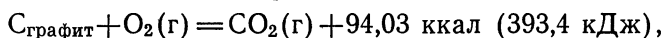
Согласно закону Гесса сумма тепловых эффектов реакций (2) и (3) должна быть равна тепловому эффекту реакции (1), что действительно имеет место:

$$127 \text{ ккал} + 69,2 \text{ ккал} = 196,2 \text{ ккал},$$

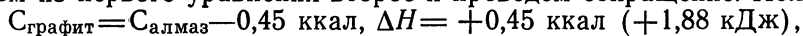
или

$$531,4 \text{ кДж} + 289,5 \text{ кДж} = 820,9 \text{ кДж.}$$

Закон Гесса дает возможность, пользуясь термохимическими уравнениями, вычислить тепловые эффекты реакций в тех случаях, когда их измерить непосредственно в калориметре или трудно, или совсем невозможно. Например, измерить экспериментально тепловой эффект превращения графита в алмаз невозможно, но, пользуясь законом Гесса, этот эффект можно рассчитать, применив обыкновенные алгебраические действия. Известно, что и графит и алмаз сгорают в атмосфере кислорода с образованием одного и того же конечного продукта — углекислого газа, но с выделением разного количества теплоты:

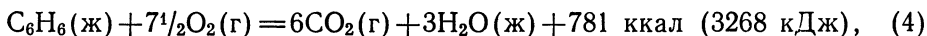


Вычтем из первого уравнения второе и проведем сокращение. Получаем

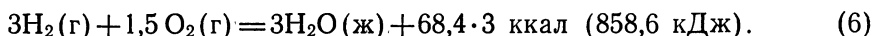
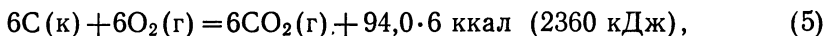


т. е. графит превращается в алмаз с поглощением 0,45 ккал.

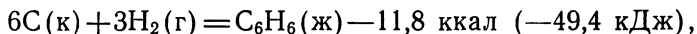
Пример 2. Требуется определить теплоту образования бензола из углерода и водорода, если известно, что бензол сгорает в калориметрической бомбе по уравнению



а углерод и водород, из которых состоит бензол, сгорают по уравнениям



Сложим уравнения (5) и (6) и из полученной суммы вычтем уравнение (4). После сокращения получим



т. е. при образовании бензола поглощается 11,8 ккал (49,4 кДж) ($\Delta H = +11,8 \text{ ккал или } +49,4 \text{ кДж}$).

Определение теплот растворения солей. Растворение кристаллических солей представляет собой сложное физико-химическое явление, зависящее от природы растворимого вещества и растворителя, от температуры и концентрации образующегося раствора.

При растворении кристаллической соли в воде происходят два основных процесса: первый — эндотермический, связанный с разрушением кристаллической решетки; второй — экзотермический, обусловленный взаимодействием частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя и образованием гидратированных ионов. В зависимости от того, какой из двух вышеупомянутых тепловых процессов преобладает, тепловой эффект растворения может быть величиной или положительной, или отрицательной. Для определения теплоты растворения предлагается калориметрическая установка, изображенная на рис. 82. Она состоит из сосуда Дюара емкостью в 1 л 1, внутри которого помещены теплоизолирующая прокладка из пенопласта 2 и металлический сосуд, собственно калориметр, емкостью в 300 мл 3. Сосуд Дюара закрывается крышкой 4, имеющей три отверстия: одно для помещения термометра с делениями до десятых долей градуса 5, второе — для небольшой воронки

с широким тубусом 6 и третье — для вертикальной мешалки 7. Последняя изготовлена из стеклянной трубки, внутри которой вмонтирован электрический нагреватель, заполненный вазелиновым маслом.

В калориметр с помощью мерного цилиндра налейте 250 мл дистиллированной воды, температура которой должна быть близка к комнатной. По указанию преподавателя отвесьте с точностью до сотых долей грамма одну из следующих солей в количестве: KCl — 8 г, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 9 г, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — 10 г.

Термометр укрепите при помощи специального держателя 8. Как правило, термометр перед опытом вставляйте в калориметр последним; а после опыта вынимайте из прибора в первую очередь.

Начинающим рекомендуется работать вдвоем. Один студент размешивает жидкость вручную, равномерно поднимая и опуская мешалку. Одновременно он следит за секундометром и диктует время отсчета. Эту диктовку удобно производить следующим образом: за 5 с до наступления требуемого отсчета диктующий говорит: «Внимание!» В это время второй студент с лупой оценивает приблизительно положение ртутного столбика в термометре и, когда диктующий скажет «Отсчет», записывает соответствующее точное показание термометра.

Следует отметить, что вследствие малого капилляра ртуть в калориметрическом термометре перемещается неравномерно. Чтобы избежать неправильностей в движении ртути, рекомендуется перед каждым отсчетом слегка ударять деревянной палочкой по термометру. На ударяющий конец палочки следует надеть кусочек каучуковой трубки.

Опыт 1. Каждый калориметрический опыт начинают с определения температурного хода калориметрической системы. Для этого в течение нескольких минут с помощью лупы измеряют температуру калориметра. Показания термометра фиксируются через каждую минуту до сотых долей градуса, которые отсчитывают на глаз. Если измерения показывают, что в течение не менее 5 мин температурные измерения достаточно равномерны и невелики (они составляют так называемый начальный период опыта), то в определенный момент отсчета высыпьте в калориметр через воронку приготовленную навеску соли. Непрерывающееся размешивание способствует ускорению процесса растворения. С момента высыпания соли начинается главный период опыта. За счет растворения соли происходит резкое изменение температуры, поэтому первые 1—2 отсчета могут быть сделаны лишь до десятых долей градуса (пропуски отсчетов не допускаются).

После того как растворение соли закончится, температурный ход в калориметре станет снова равномерным, и отсчеты температур необходимо производить опять до сотых долей градуса. Момент наступления

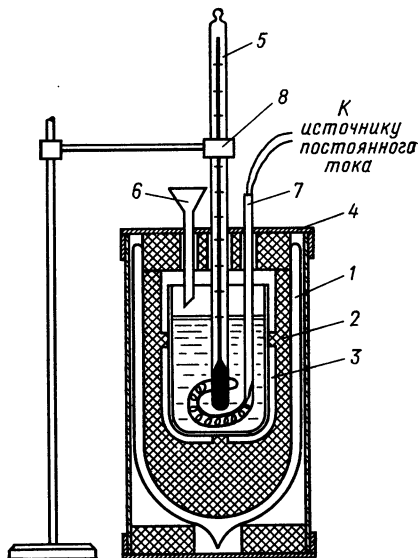


Рис. 82. Калориметрическая установка

равномерного хода в калориметре является концом главного и началом конечного периода. В этом последнем периоде в течение 5 мин температурные отсчеты производятся через минуту, как и в начальном периоде.

Результаты температурных измерений изображаются в виде графика на миллиметровой бумаге; при этом на оси абсцисс наносят время в минутах (1 см соответствует 1 мин), а на оси ординат — показания температуры по термометру.

Как пример, на рис. 83 приводится график изменения температуры при растворении соли. Линия AB графика изображает температурный ход в начальном периоде опыта, BC — в главном периоде и CD — в ко-

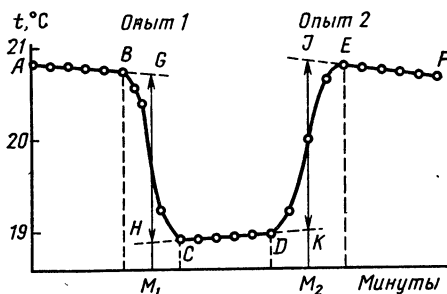


Рис. 83. Пример графического определения ΔT в опытах при растворении соли в калориметре (опыт 1) и при последующем нагревании раствора с помощью электронагревателя (опыт 2): AB — начальный период опыта 1; BC — главный период опыта 1; CD — конечный период опыта, он же — начальный период опыта 2; DE — главный период опыта 2; EF — конечный период опыта 2. $HG = \Delta T_1$; $IK = \Delta T_2$

нечном. Наличие температурного хода в начальном и конечном периодах свидетельствует о том, что во время опыта имеет место теплообмен калориметра с окружающей средой. В расчетах теплообмен учитывается следующим образом. Прямая AB экстраполируется вправо, а прямая CD — влево. Интервал времени от B до C делится пополам, и через середину главного периода из точки M_1 проводится перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения его с экстраполированными линиями. Величина отрезка HG соответствует изменению температуры калориметра ΔT_1 , вызванному растворением соли, с поправкой на теплообмен.

Теплота растворения соли $q_{\text{раств}}$ выражается в кал/моль вещества. Она рассчитывается по формуле

$$q_{\text{раств}} = \frac{K_1 \cdot \Delta T_1 \cdot M}{g} \text{ Дж/моль,} \quad (7)$$

где K_1 — так называемое тепловое значение калориметра (оно равно тому количеству теплоты, которое необходимо, чтобы нагреть калориметр с его содержимым на 1°C); g — навеска соли, г; M — ее молекулярная масса.

Тепловое значение калориметра K_1 представляет собой сумму теплоемкостей всех составных частей, входящих в калориметрическую систему. Ее можно рассчитать, если точно знать массы и удельные теплоемкости всех деталей калориметра.

В настоящей работе предлагается тепловое значение калориметра определить экспериментально электрическим нагревом калориметрической системы. Для этой цели служит вмонтированный в стеклянную мешалку нагреватель.

Опыт 2. Определение теплового значения калориметра проводите сразу же после опыта 1 (с растворением соли), конечный период кото-

рого может быть использован как начальный период в опыте 2 (при определении теплового значения калориметра).

В определенный момент от сети постоянного тока в нагреватель подается напряжение ~ 24 В в течение 4—5 мин. Время пропускания тока через нагреватель точно фиксируется по секундомеру. Температура калориметра измеряется непрерывно как во время пропускания тока, так и после его отключения. В конечном периоде второго опыта, так же как и в первом, должно быть не меньше пяти отсчетов с равномерным прямолинейным температурным ходом.

Как и в опыте 1, результаты измерений изображаются графически. Из графика (рис. 83) определяют исправленное на теплообмен изменение температуры калориметра T_2 , вызванное электрическим нагревом.

Количество тепловой энергии $q_{эл}$, сообщенное калориметрической системе при помощи электрического тока, рассчитывается по формуле Джоуля:

$$q_{эл} = \frac{v^2}{r} \cdot \tau \quad (8)$$

где v — напряжение (В) подаваемое в нагреватель (оно измеряется при помощи вольтметра); r — сопротивление нагревателя (Ом), значение r записано на каждом приборе; τ — время пропускания тока (с).

Таким образом, тепловое значение калориметра равно

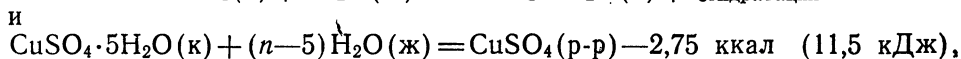
$$K_1 = \frac{q_{эл}}{\Delta T_2} \text{ Дж/град.} \quad (9)$$

Опыты по определению теплоты растворения солей выполняются два раза. После каждого опыта определяется и соответствующее тепловое значение калориметра.

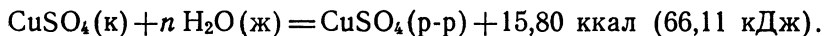
Определение теплот растворения безводной и гидратированной соли дает возможность, пользуясь законом Гесса, рассчитать теплоту гидратации соли, т. е. то количество теплоты, которое расходуется на образование твердого кристаллогидрата из безводной соли и соответствующего количества воды.

В качестве примера рассмотрим процесс растворения в воде безводного и гидратированного сульфата меди. Первый растворяется с выделением теплоты, второй — с поглощением.

Растворение безводного сульфата меди можно представить или в виде двух последовательно протекающих процессов:



или в виде одного суммарного

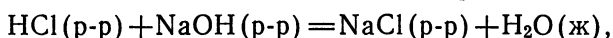


Так как начальное и конечное состояния в обоих случаях одинаковы, то $15,80 \text{ ккал (66,11 кДж)} = Q_{\text{гидратации}} + (-2,75 \text{ ккал}) (-11,51 \text{ кДж})$. Отсюда искомая теплота гидратации сульфата меди равна

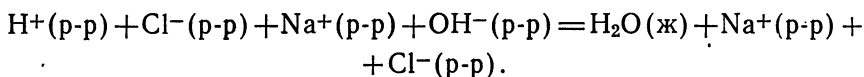
$$\begin{aligned} 15,80 \text{ ккал (66,1 кДж)} + 2,75 \text{ ккал (11,51 кДж)} = \\ = 18,55 \text{ ккал (77,69 кДж)}. \end{aligned}$$

Определение теплоты нейтрализации. Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса реакция между разведенными раствора-

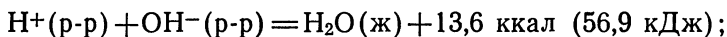
ми сильной кислоты и сильного основания, например



может быть представлена в виде реакции между ионами



После сокращения ионов, которые находятся как в правой, так и в левой частях уравнения, получаем для всех сильных кислот и сильных оснований одно и то же термохимическое уравнение реакции нейтрализации



$$\Delta H = -13,6 \text{ ккал (-56,9 кДж)},$$

т. е. независимо от того, какие сильные кислоты и сильные основания были взяты, нейтрализация всегда сводится к образованию воды из ионов, тепловой эффект образования которой всегда один и тот же.

Обратная реакция, распад H_2O на ионы H^+ и OH^- , представляет собой теплоту диссоциации воды. Она равна теплоте нейтрализации, взятой с обратным знаком, т. е. $Q_{\text{дис}} = -13,6 \text{ ккал (-56,9 кДж)}$.

При смешивании растворов слабой кислоты и сильного основания или, наоборот, сильной кислоты и слабого основания тепловой эффект нейтрализации сопровождается тепловым эффектом диссоциации слабой кислоты или слабого основания, а иногда и эффектом гидратации ионов. Поэтому общий эффект при смешении таких соединений может быть больше и меньше 13,6 ккал.

Опыт 3. Определение теплоты нейтрализации проводите в той же калориметрической установке, которая была описана выше.

В калориметрический сосуд налейте из мерной колбочки на 250 мл 0,4 н. раствор соляной кислоты, температура которого близка к комнатной. Оставшиеся

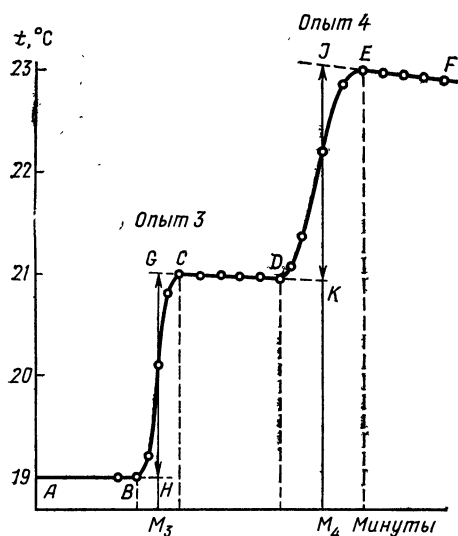


Рис. 84. Пример графического определения ΔT в опытах при нейтрализации кислоты в калориметре (опыт 3) и при последующем нагревании раствора с помощью электронагревателя: AB — начальный период опыта 3; BC — главный период опыта 3; CD — конечный период опыта 3, он же — начальный период опыта 4; DE — главный период опыта 4; EF — конечный период опыта 4. $GH = \Delta T_3$; $IK = \Delta T_4$

в колбе следы соляной кислоты смойте в калориметр небольшим количеством дистиллированной воды.

В пробирку налейте 20 мл 6 н. раствора KOH . Опыт проводите так же, как и в случае растворения солей. Раствор щелочи влейте в раствор кислоты через воронку (рис. 82, 6).

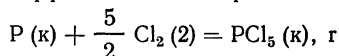
По окончании реакции нейтрализации (конец реакции доказывается установлением равномерного температурного хода в конечном периоде) определите тепловое значение калориметра с его содержимым путем описанного ранее электрического нагрева системы. q_n — теплота нейтрализации рассчитывается на 1 г-экв кислоты по уравнению

$$q_n = \frac{K_n \cdot \Delta T_3 \cdot 4}{0,4} \text{ Дж/г-экв HCl}, \quad (10)$$

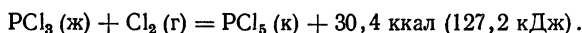
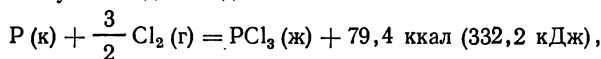
где K_n — тепловое значение калориметрической системы, определенное после проведения реакции нейтрализации; ΔT_3 — подъем температуры, исправленный на теплообмен по графику (рис. 84); 0,4/4 — количество г-экв кислоты, взятой для нейтрализации (0,4 г-экв содержится в 1 л раствора, в 250 мл раствора содержится 0,4/4 г-экв).

Задачи

1. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции



если PCl_5 можно получить в две стадии:

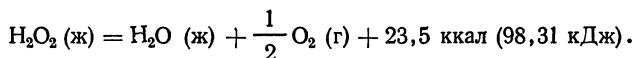
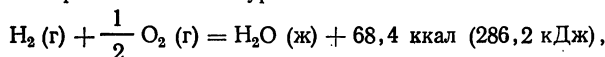


Чему равна энтальпия образования пентахлорида фосфора?

2. Рассчитайте теплоту гидратации Na_2SO_4 , если известно, что растворение Na_2SO_4 сопровождается выделением теплоты, равной 19,2 ккал/моль (80,33 кДж), а теплота растворения гидратированного сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 5H_2O$ равна —18,8 ккал/моль (—78,66 кДж).

3. Рассчитайте теплоту диссоциации одноосновной кислоты, если тепловой эффект при ее нейтрализации раствором КОН равен +12,7 ккал/моль (53,1 кДж/моль).

4. Рассчитайте теплоту образования пероксида водорода из $H_2(г)$ и $O_2(г)$, пользуясь следующими термохимическими уравнениями:



Чему равна энтальпия образования пероксида водорода?

Задание 6

Скорость химических реакций и химическое равновесие

Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических процессов.

Скорость химического процесса — изменение концентрации вещества за единицу времени в единице реакционного пространства.

Если в момент времени t_1 концентрация реагирующего вещества была равной C_1 моль/л, а в последующий момент времени t_2 оказалась равной C_2 моль/л, то отношение

$$\pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \bar{v} \quad (1)$$

выражает среднюю скорость реакции $\bar{v}$ за промежуток времени

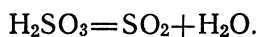
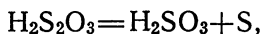
$$t_2 - t_1 = \Delta t.$$

Чем меньше промежуток времени Δt и соответствующая ему убыль концентрации ΔC , тем ближе отношение $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ к истинной скорости реакции в соответствующий момент времени.

Скорость реакции всегда остается положительной. Отношения же $\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ и $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от того, концентрация какого из реагирующих веществ измеряется. Если измеряется концентрация одного из исходных веществ, то $C_2 < C_1$ и выражение $\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ пишется со знаком «минус», если же измеряется концентрация какого-либо из получающихся веществ, то выражению $\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ приписывают знак «плюс», так как в этом случае $C_2 > C_1$.

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, от концентрации их, от температуры, от наличия катализаторов и от других факторов.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ предлагается изучать на примере самопроизвольного разложения тиосерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при различных ее концентрациях, но при одной и той же постоянной температуре. Известно, что соли тиосерной кислоты устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворе, сама же кислота неустойчива даже в разведенном растворе и самопроизвольно разлагается с образованием сернистой кислоты и свободной серы. Сернистая кислота также разлагается, образуя сернистый газ и воду. Таким образом, при добавлении, например, серной кислоты к раствору тиосульфата натрия будут протекать реакции



Первая реакция идет практически мгновенно, так же мгновенно устанавливается равновесие между сернистой кислотой, сернистым газом и водой, а скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной, второй, реакции, которую и предлагается изучить.

Постановка опыта основывается на следующем: разложение тиосерной кислоты сопровождается выделением эквивалентного количества коллоидной серы, так что по плотности ее суспензии можно судить о количестве разложившейся тиосерной кислоты. Это возможно с помощью очень простого нижеописанного приема.

Проводите опыты в фигурной пробирке, на задней стенке которой впаяна вертикальная цветная полоска. В начале опыта эта полоска четко просматривается через прозрачный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. После добавления раствора H_2SO_3 и начала образования определенной плотности суспензии (одинаковой во всех опытах) раствор делается мутным и цветная полоска бумаги станет почти невидимой.

В разных опытах с разными начальными концентрациями тиосерной кислоты отмечайте время с момента сливания растворов тиосульфата натрия и серной кислоты (начало реакции) до начала видимого исчез-

новения цветной полоски, рассматриваемой ранее через слой жидкости (конец опыта).

Приготовьте 50 мл 0,15 М раствора тиосульфата натрия, исходя из 1 М раствора этой соли, и аналогичный раствор серной кислоты, исходя из ее 2 М раствора. Подготовьте сухие пробирки — фигурную и пробирку-трубочку (рис. 85) и по три градуированные микропипетки емкостью 1—3 мл для отбора исследуемых растворов и дистиллированной воды.

Опыт 1. С помощью одной из пипеток налейте в фигурную пробирку 3 мл приготовленного раствора тиосульфата натрия, в пробирку-трубочку другой пипеткой — 3 мл приготовленного раствора серной кислоты. Установите эти пробирки в термостат (рис. 86), температура которого отрегулирована на 30°C. Третья пипетка предназначена для дистиллированной воды. (Не путать!)

Заполненные раствором пробирки выдержите 2—3 мин при температуре 30°C, а затем из пробирки-трубочки быстро вылейте раствор

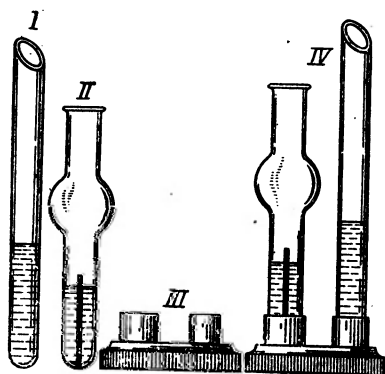


Рис. 85. Специальный штатив и пробирки: I — пробирка-трубочка; II — фигурная пробирка; III — штатив для пробирок; IV — пробирки, установленные в штативе

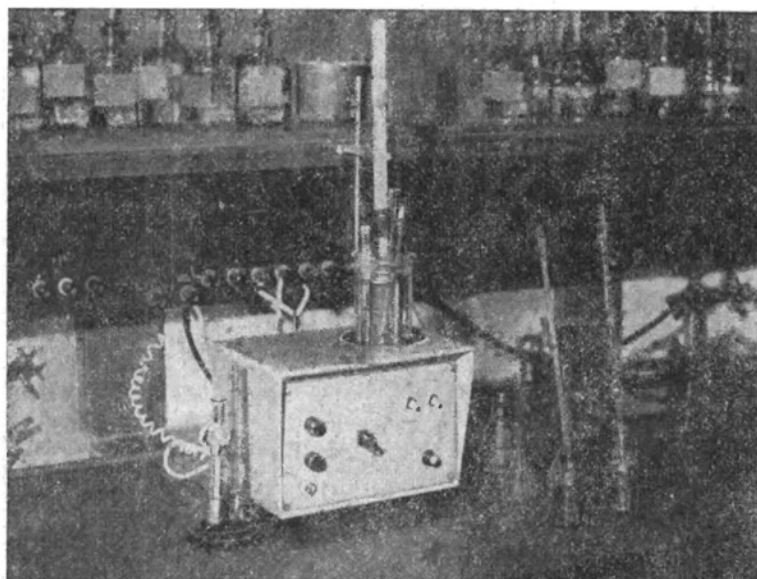


Рис. 86. Микротермостат

H_2SO_4 в раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, не вынимая фигурной пробирки из термостата. Тотчас же начните отсчет времени по секундомеру, одновременно с этим содержимое фигурной пробирки осторожно без разбрызгивания перемешайте пробиркой-трубочкой, опустив ее 2—3 раза до дна фигур-

ной. Продолжая отсчет времени, внимание сосредоточьте на цветной полоске фигурной пробирки. В момент начала исчезновения полоски остановите секундомер. Число секунд и температуру опыта занесите в журнал, и опыт повторите. Пробирки каждый раз тщательно промойте теплой водой, протирая ершиком, ополаскивайте дистиллированной водой и высушивайте, следя за тем, чтобы температура их была равна комнатной.

Опыт 2. Проведите опыт при температуре 30°C с концентрацией тиосульфата натрия, в 2 раза меньшей. Для этого в тщательно промытую и высушенную фигурную пробирку налейте пипеткой 1,5 мл раствора тиосульфата натрия и 1,5 мл дистиллированной воды, а в пробирку-трубочку — 3 мл прежнего раствора серной кислоты. Далее опыт проведите, как описано ранее.

Опыт 3. Этот опыт аналогичен второму, но концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ уже в 3 раза меньше: в фигурную пробирку влейте 1 мл раствора тиосульфата натрия и 2 мл дистиллированной воды, а в пробирку-трубочку — 3 мл раствора серной кислоты.

Опыт 4. Концентрацию тиосульфата натрия возьмите в 4 раза меньшую: в фигурную пробирку влейте микропипеткой 2,25 мл воды, 0,75 раствора тиосульфата натрия и 3 мл кислоты.

Согласно закону действия масс скорость изучаемой реакции пропорциональна концентрации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, т. е.

$$v = \frac{dC}{dt} k C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3},$$

где символ d обозначает предельно малые приращения величин, перед которыми он стоит; концентрация C в правой части уравнения относится к предельно узкому интервалу времени dt ; k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости. Физический смысл k — это скорость, когда концентрации реагирующих веществ равны по единице (1 моль/л). Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

В опытах 1—4 вы отсчитывали время, необходимое для разложения одного и того же количества $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и для получения одной и той же плотности суспензии серы. Следовательно, ΔC в этих опытах было одно

Таблица 10

Зависимость скорости разложения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ от концентрации при 30°C

№ опыта	Объем, мл			Общий объем	Концентрация $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л	Промежуток времени до начала исчезновения цветной полоски Δt , с	$\frac{1}{\Delta t}$	Вывод
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4					

и то же, время же достижения определенной и постоянной плотности суспензии различно. Оно тем больше, чем меньше концентрация $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Рассчитайте величины, обратные Δt , которые пропорциональны скоростям реакции. Составьте график на миллиметровой бумаге, используя результаты ваших измерений; на оси ординат изобразите $\frac{1}{\Delta t}$, а на оси абсцисс — C . Запишите результаты опытов в табл. 10.

Зависимость скорости химических реакций от температуры. С повышением температуры скорость химической реакции увеличивается. Изменение скорости химической реакции с температурой характеризуется температурным коэффициентом скорости γ , который представляет собой отношение констант скоростей при температурах $(T+10)$ и T :

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}.$$

В последующих опытах сравните скорость при одинаковых начальных концентрациях $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, но при различных температурах. Так как к концу каждого опыта, как и в предыдущих опытах, достигается всегда одна и та же плотность суспензии серы, то

$$\Delta C = k_{T+10} \cdot C \cdot \Delta t_{T+10} = k_T \cdot C \cdot \Delta t_T,$$

откуда

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{\Delta t_T}{\Delta t_{T+10}} = \frac{v_{T+10}}{v_T}.$$

Опыт 5. Изучение зависимости скорости разложения тиосерной кислоты от температуры проводите в термостате при 20, 40 и 50°C. Для этого при каждой упомянутой температуре, кроме 30°C (результат при 30°C получен ранее), сделайте то же, что и в опыте 1, беря для каждой температуры в фигурную пробирку 3 мл 0,15 М раствора тиосульфата натрия, а в пробирку-трубочку — серную кислоту той же молярности и дважды повторяя соответствующий опыт. Опыт при 20°C проводите в сосуде с водопроводной водой.

На основании результатов опыта 5 вычислите: а) $1/\Delta t$ для 20, 30, 40 и 50°C; б) γ (с использованием результатов опыта 1 при 30°C) для различных температурных интервалов от 20 до 50°C. Результаты сведите в табл. 11.

Представьте графически зависимость скорости разложения от температуры; на оси ординат отложите $1/\Delta t$, а на оси абсцисс — температуру.

Влияние катализатора на скорость химической реакции.

Таблица 11

Зависимость скорости разложения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ от температуры

№ опыта	Температура, °C	Промежуток времени от начала отсчета до исчезновения синей полоски Δt , с	$\frac{1}{\Delta t}$	γ
1	20			
2	30			
3	40			
4	50			

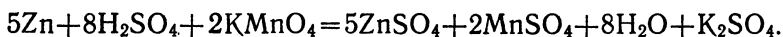
Опыт 6. В данном опыте используем в качестве катализатора 0,5 н. раствор медного купороса (капельница из общего набора для полумикрометода). Из ранее сделанных опытов скорость взаимодействия тиосульфата натрия и серной кислоты при комнатной температуре нам известна. Теперь налейте пипеткой в фигурную пробирку 3 мл 0,15 М раствора тиосульфата (серноватистокислого натрия), а в пробирку-трубочку — 3 мл той же молярности серной кислоты и одну каплю 0,5 н. раствора медного купороса. Содержимое этой пробирки загрузите в пробирку с раствором тиосульфата и начните отсчет времени, перемешав смесь опусканием пробирки-трубочки. Конец реакции, как и прежде, определяется по видимому исчезновению синей полоски.

Проведите три опыта: с одной, двумя и тремя каплями медного купороса.

Что можно сказать о зависимости скорости химической реакции от концентрации иона двухвалентной меди?

Опыт 7. Другую часть опытов проведите с 0,15 М серной кислоты, раствором перманганата калия, цинком и солью азотной кислоты (нитратом).

Известно, если взять слабый раствор перманганата калия в кислой среде и прибавить к нему немного цинковой пыли, то раствор обесцветится:



Эта реакция идет довольно медленно, если же ввести нитрат-ион, то она ускоряется, и чем больше введено нитрат-иона, тем значительнее.

В чистую фигурную пробирку налейте 6 мл 0,15 М H_2SO_4 и добавьте к ним 5—6 капель 0,5 н. раствора KNO_3 . Окрашенную жидкость слегка взболтайте и разлейте поровну в пять маленьких пробирок. Первую пробирку оставьте как контрольную. Во вторую добавьте на кончике микрошпателя немного цинковой пыли, взболтайте и считайте число секунд до обесцвечивания раствора. Запишите время. В третью пробирку также добавьте указанное количество цинковой пыли и одну каплю 0,1 н. KMnO_4 . Смесь взболтайте и снова подсчитайте время в секундах до обесцвечивания. Запишите результаты. С раствором четвертой и пятой пробирок делается то же самое, что и с третьей, но в четвертую пробирку добавляют две капли 0,1 н. KNO_3 , а в пятую — три.

Составьте таблицу зависимости скорости химической реакции от катализатора (табл. 12).

Таблица 12

№ опыта	Температура	H_2SO_4 , мл	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, мл	KMnO_4 , капли	CuSO_4 , капли	KNO_3 , капли	Время, с	Вывод

Изобразите полученные данные графически.

Влияние на скорость химических реакций поверхности реагентов.

Опыт 8. В конические пробирки поместите равные по массе (0,2—0,3 г): в одну — порошок, в другую — кусочек цинка или мела. В каждую прилейте 10—15 капель соляной кислоты (один раз 2 н., второй раз с $d=1,19$). С помощью секундомера определите время прохождения реакции с использованием разбавленной и концентрированной кислот.

Резюмируйте ваши наблюдения.

Химическое равновесие. Очень многие химические реакции не доходят до конца потому, что продукты реакции, взаимодействуя между собой, вновь образуют исходные вещества. Такие реакции называются обратимыми.

Для обратимых реакций в химическом уравнении вместо знака равенства ставится знак обратимости:



Обратимые химические реакции в конечном счете приводят к состоянию химического равновесия. Под химическим равновесием понимают такое состояние системы, когда скорость прямого процесса $A + B \rightarrow C + D$ равна скорости обратного процесса $C + D \rightarrow A + B$.

По достижении химического равновесия концентрации реагирующих веществ остаются неизменными: сколько молекул А и В вступят в реакцию в определенный промежуток времени, образуя молекулы С и D, столько же молекул С и D реагируют, давая А и В в тот же промежуток времени. Следовательно, химическое равновесие есть равновесие динамическое: непрерывно протекают две противоположно направленные реакции, концентрации же реагирующих веществ остаются при этом неизменными. Концентрации реагирующих веществ, достигаемые при равновесии, называются равновесными концентрациями.

Легко вывести ту зависимость, которой связаны равновесные концентрации. По определению состояния равновесия имеем

$$v_1 = v_2,$$

где v_1 — скорость прямой реакции; v_2 — скорость обратной реакции. Скорость прямой реакции выражается уравнением $v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$, а скорость обратной реакции $v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$, где k_1 — константа скорости прямой реакции; k_2 — константа скорости обратной реакции. При равновесии $v_1 = v_2$, подставив в это равенство значения скоростей, получим $k_1[A] \cdot [B] = k_2[C] \cdot [D]$. Поделив обе части этого равенства на k_2 и на $[A] \cdot [B]$, получим

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

Так как k_1 и k_2 — для данной температуры величины постоянные, то и отношение их $\frac{k_1}{k_2} = K$ для той же температуры — величина постоянная; K носит название константы равновесия:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

Это уравнение представляет собой другое выражение закона действия масс.

Константа равновесия K показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции. В этом физический смысл величины K . С изменением температуры численное значение константы равновесия изменяется. Равновесные концентрации могут быть

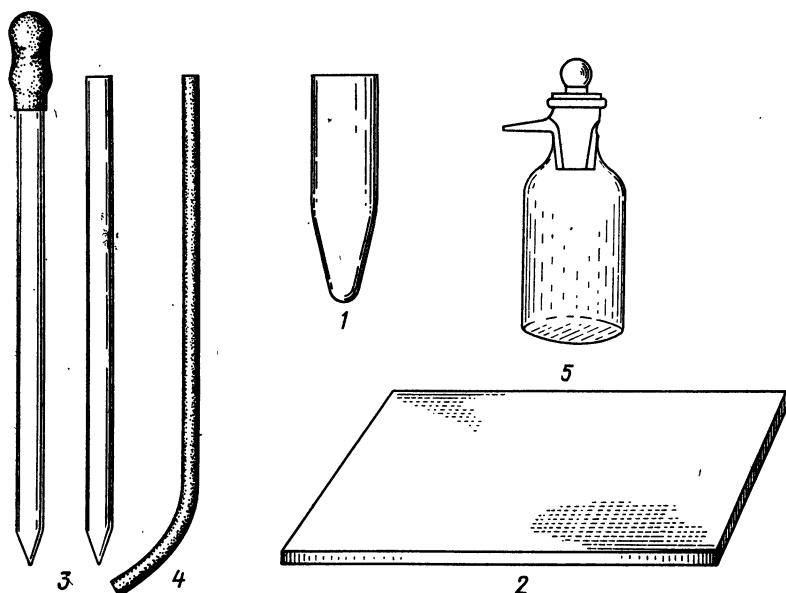


Рис. 87. К опыту по химическому равновесию: 1 — микропробирка (коническая для центрифугирования); 2 — пластинка из белого кафеля (или специальная фарфоровая); 3 — микропипетка с резиновой трубкой и «бусинкой» в ней; 4 — стеклянная палочка (100—120 мм и $d=3-4$ мм) с оплавленным и отогнутым (под углом 40—45°) нижним концом; 5 — капельница

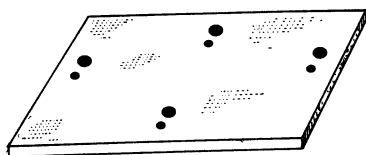
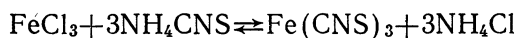


Рис. 88. Кафельная пластинка

различны, но они связаны между собой так, что всегда отношение их произведений есть величина постоянная.

Исследуйте на опыте смещение химического равновесия при изменении концентрации того или иного реагирующего вещества. Необходимые принадлежности и реактивы показаны на рис. 87.

Опыт 9. Смещение химического равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ. В пробирке приготовьте смесь слабых растворов из четырех капель FeCl_3 и четырех капель NH_4CNS . При этом образуется $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ согласно уравнению



и раствор из почти бесцветного окрашивается в красный цвет. Образовавшийся раствор перемешайте микропипеткой, и затем 4 капли этого раствора поместите на пластинку кафеля на расстоянии 7—10 мм одна от другой (рис. 88).

Рядом с размещенными каплями поместите капли концентрированных растворов: около одной — раствора FeCl_3 , около другой — концентрированного раствора NH_4CNS , у третьей — каплю насыщенного раствора NH_4Cl , у четвертой — каплю исходной смеси. Капли должны быть приблизительно одинакового объема, но меньше, чем объем разбавленных растворов. Далее стеклянной палочкой смешайте рядом расположенные капли, каждый раз ополаскивая и тщательно протирая фильтровальной бумагой стеклянную палочку.

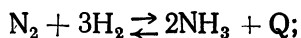
Отметьте изменения в интенсивности окраски в первом, втором и третьем случаях, сравнивая с четвертым исходным раствором. Дайте объяснения наблюдаемым явлениям, пользуясь выражением константы химического равновесия и принципов Ле Шателье:

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{CNS})_3] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^3}{[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{CNS}]^3}.$$

Принцип Ле Шателье гласит следующее: если изменить одно из условий, при которых система находится в равновесии, например температуру, давление или концентрацию, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

Вопросы и задачи

1. Что такое скорость химической реакции? В каких единицах она измеряется?
2. Изменением концентрации какого из реагирующих веществ следует определять скорость реакции, если участвуют два или более веществ?
3. Каков физический смысл константы скорости реакции?
4. Как из ряда значений концентраций и отвечающих им экспериментальных данных о времени вычислить истинную скорость реакции?
5. Что такое температурный коэффициент скорости реакции?
6. Дайте две формулировки закона действия масс.
7. Каков физический смысл константы равновесия?
8. Используя принцип Ле Шателье, ответьте, в какую сторону сместится равновесие в реакции



- а) при увеличении концентрации водорода;
- б) при увеличении давления;
- в) при охлаждении системы.

Задание 7

Константа скорости каталитического разложения пероксида водорода

В настоящей работе предлагается измерить скорость разложения пероксида водорода в присутствии катализатора при комнатной температуре. Реакция разложения может быть представлена уравнениями



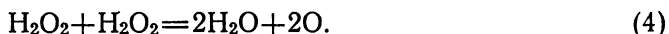
Можно предположить, что суммарная скорость реакции определяется первой стадией как более медленной, поэтому скорость реакции зависит от концентрации пероксида водорода:

$$v_1 = k_1 C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (3)$$

В разбавленных растворах пероксида водорода разложение его определяется неустойчивостью самих молекул H_2O_2 и проходит по уравнению (1).

Сумма степеней, в которых стоят концентрации веществ в кинетическом уравнении, описывающем скорость процесса, называется порядком реакции. В уравнении (3) концентрация пероксида водорода стоит в первой степени, следовательно, реакция (1) — реакция первого порядка.

Можно предположить, что в концентрированных растворах пероксид водорода претерпевает разложение из-за столкновения молекул:



В этом случае скорость реакции зависит от концентрации по уравнению

$$v_2 = k_2 C^2_{\text{H}_2\text{O}_2}. \quad (5)$$

Разложение по уравнению (4) является реакцией второго порядка, так как в уравнении (5) концентрация стоит во второй степени.

По зависимости скорости от концентрации (уравнение (3) или (5)) определяют порядок реакции.

Коэффициент пропорциональности k в уравнениях (3) и (5) называется константой скорости реакции. Константа скорости — постоянная величина только при условии сохранения неизменными всех условий опыта. Она зависит от температуры, количества и качества катализатора, формы и объема реакционного сосуда и ряда других факторов, но в одном и том же опыте сохраняется постоянной, если в ходе реакции не изменяется механизм процесса.

Порядок реакции определяется следующим способом. По уравнению (3) вычисляют константу скорости реакции. Если она сохраняется постоянной в течение опыта, то это будет доказательством того, что изучаемая реакция — реакция первого порядка; если же константа скорости сохраняет постоянство при вычислении по уравнению (5), то изучаемая реакция — реакция второго порядка.

В предлагаемом эксперименте используется раствор пероксида водорода невысокой концентрации. Изменение скорости подчиняется уравнению (3), т. е. процесс представляет собой реакцию первого порядка.

Изменение скорости разложения пероксида водорода основано на определении концентрации его в любой данный момент времени. Из-за непрерывного уменьшения концентрации H_2O_2 скорость постепенно уменьшается, поэтому скорость реакции максимальна в начале реакции и стремится к нулю по мере расходования H_2O_2 .

Выбор вещества, концентрация которого изменяется в ходе реакции, связан только с удобством проведения опыта. Для изучаемого процесса достаточно определить изменение концентрации от времени одного из веществ: пероксида водорода, воды или кислорода. Наблюдать за скоростью реакции по количеству образовавшейся воды неудобно. Лучше всего определять концентрацию пероксида водорода титрованием или по объему выделившегося при разложении кислорода. В данной работе предлагается воспользоваться последним методом.

В обычных условиях скорость разложения пероксида водорода невелика, поэтому процесс проводится в присутствии катализатора. Ускоряют разложение H_2O_2 многие вещества: стекло, платина, уголь, соли и оксиды ряда металлов, в том числе диоксид марганца.

Выполнение работы. Для определения количества разложившегося

к данному моменту времени пероксида водорода воспользуйтесь прибором, используемым при определении эквивалента металла (рис. 80).

Соберите прибор. В уравнильный сосуд налейте воду, которая заполняет бюретку и вытесняет из прибора избыток воздуха через открытый кран. Бюретку укрепите на штативе так, чтобы уровни воды в бюретке и открытой трубке совпадали с нулевым делением. Для удобства отсчетов бюретку целесообразно опустить до положения нулевого деления на уровне глаз наблюдателя. Отсчеты уровня жидкости делайте по нижнему краю мениска. Одно малое деление бюретки составляет 0,1 мм. На глаз вполне возможно определить расположение мениска, разделив расстояние между двумя малыми делениями на четыре части, поэтому отсчеты делайте с точностью до 0,025—0,03 мм и в рабочем журнале все записи объемов записывайте с сотыми долями миллиметра.

Отрежьте стеклянную палочку диаметром 0,5—0,6 см и длиной 3 см. Стеклянная палочка должна легко проходить в пробирку Оствальда (вместо стекла можно взять металлическую пластинку). Погрузите самый кончик стеклянной палочки в раствор коллодия или клея БФ. Дайте стечь избытку клея, затем сразу прикоснитесь им к поверхности тонко измельченного порошка MnO_2 — катализатора, чтобы несколько его частичек прилипли к палочке. Дайте просохнуть (5—10 мин).

Вычислите, сколько миллилитров имеющегося в лаборатории раствора пероксида водорода известной концентрации (1—3%-ный раствор H_2O_2) следует взять, чтобы при полном разложении H_2O_2 в условиях опыта (температура, атмосферное давление) выделился кислород в количестве, равном $3/4$ объема бюретки. Отмерьте градуированной пипеткой нужное количество раствора пероксида водорода в одно из колен пробирки. Долейте дистиллированной воды столько, чтобы уровень раствора был на 2—3 см ниже спая колен пробирки Оствальда. В другое колено поместите палочку с катализатором. Часть стеклянной палочки, покрытая порошком, должна находиться на дне пробирки.

Затем в пробирку и бюретку плотно вставьте пробки с продетыми через них трубками, а кран закройте: прибор таким образом отъединяется от внешней среды и бюретка соединяется теперь только с пробиркой.

Установите уровни воды в бюретке и уравнильном сосуде, проверьте прибор еще раз на герметичность. Приведите давление в приборе к атмосферному (уровни воды в бюретке и уравнильном сосуде должны быть на одной горизонтальной плоскости).

Запишите с точностью до 0,025—0,03 мл деление бюретки, где находится уровень воды (по нижнему краю мениска). Перелейте жидкость в колено с катализатором, для этого поверните пробирку и одновременно, по часам или секундомеру, отметьте время начала реакции. Кислород, выделяющийся в результате разложения пероксида водорода, вытесняет из бюретки воду. Уравнильный сосуд при этом опускайте и во время опыта старайтесь держать воду в нем и бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора было все время близким к атмосферному. Первые 10 мин записывайте уровень воды в бюретке каждую минуту, следующие полчаса — каждые 2 мин и еще полчаса — каждые 5 мин. Опыт можно закончить, когда за 10 мин уровень воды в бюретке смещается не больше чем на 1—2 мм.

К концу опыта реакция сильно замедляется, и чтобы определить объем выделившегося кислорода при практически полном разложении пероксида водорода, потребовались бы десятки часов. Поэтому опустите

те колено пробирки Оствальда с реакционной смесью в стакан с горячей водой (80—90°C). После окончания реакции (примерно через 10 мин) дайте прибору остыть и, приведя давление в нем к атмосферному, запишите объем всего выделившегося кислорода.

При обработке результатов полагаем, что реакция разложения пероксида водорода является реакцией первого порядка. (Это будет подтверждено постоянством констант скорости реакции, вычисленных по уравнению (3).)

Для реакции первого порядка скорость определяется равенством

$$v = k \cdot C_{H_2O_2} = - \frac{dC_{H_2O_2}}{dt}. \quad (6)$$

Перепишем уравнение (6) в виде

$$\frac{dC}{C} = -kdt. \quad (7)$$

Взяв неопределенный интеграл

$$\int \frac{dC}{C} = - \int kdt, \quad (8)$$

получаем

$$\ln C = -kt + B, \quad (9)$$

где B — постоянная интегрирования.

В начальный момент времени $t=0$ и концентрация пероксида водорода $C=C_0$. Подставляя эти значения в уравнение (9), получаем

$$\ln C_0 = B. \quad (10)$$

Подставляя уравнение (10) в (9), имеем

$$\ln C = -kt + \ln C_0, \quad (11)$$

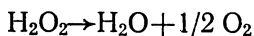
$$\ln C_0 - \ln C = kt, \quad (12)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt, \quad (13)$$

$$2,303 \lg \frac{C_0}{C} = kt. \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) выражают зависимость концентрации от времени для реакций первого порядка.

В применении к изучаемой реакции C_0 — исходная концентрация пероксида водорода; C — концентрация разложившегося пероксида водорода к моменту времени t ; k — константа скорости. Перейдем от концентрации пероксида водорода к полученным в опыте объемам кислорода. Пусть полное (после нагревания) количество кислорода равно V_∞ (V «конечное»). Этот объем кислорода соответствует всему количеству пероксида водорода, имеющемуся к началу реакции (t_0 ; C_0). Пользуясь стехиометрическим уравнением разложения пероксида водорода, можно легко вычислить количество взятого H_2O_2 :



$$34,0 \text{ г} - \frac{22400}{2} \text{ мл } \text{O}_2$$

$$x_{\text{г}} - V_{\text{кмл}} \text{ O}_2$$

$$x = \frac{34,0 \cdot 2 \cdot V_{\text{к}}}{22400} \text{ г } \text{H}_2\text{O}_2.$$

Таким образом, x есть количество H_2O_2 ; в начале опыта $x = C_0$ (при $t = 0$).

Пусть к какому-либо моменту времени t получено V_t мл кислорода. Аналогичный расчет дает количество пероксида водорода, распавшегося к моменту времени t :

$$y = \frac{34,0 \cdot 2 \cdot V_t}{22400} \text{ г}.$$

Разность между C_0 и y есть количество пероксида водорода, не распавшегося к моменту времени, т. е. $C = C_0 - y$. Подставляя C_0 и C в кинетическое уравнение (14), получаем

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{34,0 \cdot 2 \cdot V_{\text{к}}}{22400}}{\frac{34,0 \cdot 2 \cdot V_{\text{к}}}{22400} - \frac{34,0 \cdot 2 \cdot V_t}{22400}} =$$

$$= \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{к}} - V_t} = \frac{2,303}{t} \log \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{к}} - V_t}, \quad (15)$$

где $V_{\text{к}}$ — объем кислорода, соответствующий полному разложению пероксида водорода; V_t — объем кислорода, выделившегося к любому моменту времени t .

Постройте график зависимости объема выделившегося кислорода от времени (откладываете на оси абсцисс время в минутах, на оси ординат — объем кислорода в миллилитрах). Выберите на полученной кривой три точки и рассчитайте для них константы скорости. Сохраняются ли постоянными константы скорости во время прохождения опыта? Действительно ли изучаемая реакция является реакцией первого порядка? Какова размерность константы скорости реакции первого порядка? Каков физический смысл константы скорости?

Величина, обратная константе скорости первого порядка, характеризует среднюю продолжительность жизни отдельных молекул:

$$\tau = \frac{1}{k}. \quad (16)$$

Вычислите среднюю продолжительность существования молекул пероксида водорода в условиях опыта. Какова размерность τ ?

Наряду с k и τ для характеристики реакции первого порядка часто пользуются величиной, называемой временем, или периодом полураспада $T_{1/2}$. Период полураспада равен промежутку времени, в течение которого распадается половина взятого количества вещества.

Пусть $t = T_{1/2}$ и $C = C_0/2$. Подставляя в формулу (13), получаем

$$\ln \frac{C_0}{1/2 C_0} = k T_{1/2}, \quad (17)$$

$$k T_{1/2} = \ln 2 = 0,69. \quad (18)$$

Формула

$$T_{1/2} = \frac{0,69}{k} \quad (19)$$

общепринята также для характеристики процессов радиоактивного распада, которые являются процессами первого порядка и подчиняются уравнениям (3), (6) и (18). Вычислите период полураспада пероксида водорода в вашем опыте.

По графику определите период полураспада пероксида водорода, и из полученной величины $T_{1/2}$ вычислите константу скорости. Сравните вычисленную константу скорости с константой, определенной по периоду полураспада.

Сравните ваши результаты с результатами других студентов. Почему получаются другие константы скорости и периоды полураспада? Можно ли пользоваться константой скорости для характеристики активности катализатора (при сохранении постоянными остальных условий опыта, в том числе и количества катализатора)?

Вопросы и упражнения

1. Дайте определения молекулярности и порядка реакции.
2. Когда порядок и молекулярность реакции совпадают?
3. Какие значения могут принимать порядок и молекулярность реакции?
4. Каков порядок реакции гидролиза сахарозы?
5. Как влияет концентрация озона на порядок реакции его распада?
6. Период полураспада радия составляет 1590 лет. Вычислите константу распада.

Задание 8

Молекулярная масса растворенного вещества и степень диссоциации электролита

Раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Обозначим температуру замерзания раствора через t , температуру замерзания чистого растворителя через t_0 , понижение температуры замерзания раствора через Δt , тогда

$$\Delta t = t_0 - t. \quad (1)$$

Метод определения понижения температуры замерзания растворов называют криоскопией.

Известно также, что раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Обозначим температуру кипения раствора через t' , температуру кипения чистого растворителя через t'_0 , повышение температуры кипения раствора через $\Delta t'$, тогда

$$\Delta t' = t' - t'_0. \quad (2)$$

Метод определения повышения температуры кипения растворов называют эбулиоскопией.

Опытным путем было установлено, что как понижение температуры замерзания, так и повышение температуры кипения раствора пропорционально концентрации растворенного вещества (2-й закон Рауля), т. е.

$$\Delta t = K \cdot C \quad (3) \quad \text{и} \quad \Delta t' = E \cdot C, \quad (4)$$

где K и E — коэффициенты пропорциональности; C — концентрация раствора.

В криоскопии и эбулиоскопии принято выражать концентрацию раствора числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Это так называемая моляльная концентрация (не смешивать с молярной, которая показывает число молей вещества в 1 л раствора).

Полагая $C=1$, т. е. 1 моль на 1000 г растворителя, и подставив это значение в уравнения (3) и (4), получим

$$\Delta t = K \text{ и } \Delta t' = E.$$

Коэффициент K получил название криоскопической константы. Последняя означает понижение температуры замерзания раствора при его моляльной концентрации, равной единице. В этом физический смысл K . Коэффициент E в уравнении (4) называют эбулиоскопической константой. Она означает повышение температуры кипения раствора при его моляльной концентрации, равной единице. В этом физический смысл E . Криоскопическая и эбулиоскопическая константы зависят от химической природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества. Для воды криоскопическая константа равна 1,86, а эбулиоскопическая константа равна 0,52.

Методами криоскопии и эбулиоскопии определяют молекулярную массу растворенного неэлектролита. Пусть в 1000 г растворителя растворено g г вещества, тогда $C=g/M$, где M — молекулярная масса растворенного вещества, и уравнения (3) и (4) примут вид

$$\Delta t = K \frac{g}{M}, \quad (5)$$

$$\Delta t' = E \frac{g}{M}. \quad (6)$$

Если же g г вещества взято не на 1000 г, а на G г растворителя, то моляльную концентрацию можно выразить так:

$$C = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G}.$$

Подставив C в уравнения (5) и (6), получим

$$\Delta t = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{M \cdot G}, \quad (7)$$

$$\Delta t' = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{M \cdot G}, \quad (8)$$

откуда

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{\Delta t \cdot G}, \quad (9)$$

$$M = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{\Delta t' \cdot G}. \quad (10)$$

Как видно из уравнений (9) и (10), проведение опыта по определению молекулярной массы M растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению Δt или $\Delta t'$.

Опыт 1. Определение молекулярной массы глюкозы проводят в приборе (рис. 89). Он состоит из пробирки 1 с боковым отростком 2.

Пробирка закрыта резиновой пробкой 3 с двумя отверстиями: в одно отверстие вставлен термометр 4, в другое — мешалка 5. Мешалка доходит до дна пробирки, конец ее загнут кольцом, свободно охватывающим нижний конец термометра. Пробирку с термометром и мешалкой вставляют в широкую пробирку 6, которая служит воздушным холодильником и обеспечивает равномерное охлаждение раствора в пробирке. Широкую пробирку вставляют в отверстие металлической крышки 7, которую надевают на толстостенный стеклянный сосуд 8 с охлаждающей смесью. В другое отверстие крышки 7 вставляют мешалку 9 для перемешивания охлаждающей смеси.

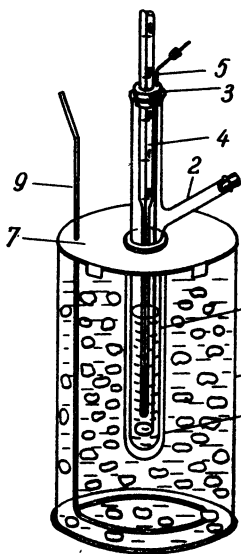


Рис. 89. Прибор для криоскопии

Работу проводят в следующем порядке:

1. Соберите прибор (рис. 89).
2. Приготовьте охлаждательную смесь из 3 ч. снега или толченого льда и 1 ч. поваренной соли, поместите смесь в сосуд 8. Измерьте обычным термометром температуру охлаждающей смеси. Она должна быть в пределах от -3 до -5°C , что достигается изменением соотношения снега (льда) и соли.
3. Отмерьте пипеткой и налейте во внутреннюю пробирку точно 10 мл дистиллированной воды, погрузите в нее термометр (с делениями до $0,1^{\circ}$) настолько, чтобы шарик с ртутью был закрыт жидкостью.
4. Поместите внутреннюю пробирку, предварительно охлажденную в смеси воды со льдом, во внешнюю пробирку и погрузите последнюю в сосуд с охлаждающей смесью.
5. Наблюдайте понижение столбика ртути термометра. Когда температура достигнет примерно -1°C (достигнуто переохлаждение), начните энергично перемешивать воду мешалкой. При этом выпадут кристаллы льда, а столбик ртути станет быстро подниматься вверх. Отметьте температуру, до которой поднимается столбик ртути. Это и будет температура замерзания чистого растворителя.
6. Нагрейте внутренний сосуд рукой и еще раз определите температуру замерзания воды (растворителя). Из-за неточности показаний термометра точка замерзания может не совпадать с нулем шкалы. В расчетах нужно принимать показания термометра за температуру замерзания воды (растворителя), не обращая внимания на несовпадение с нулем шкалы.
7. Взвесьте (с точностью до $0,1$ г) $1,8$ г глюкозы и высыпьте ее в воду внутренней пробирки.
8. Определите температуру замерзания полученного раствора, как описано в п. 5. Под температурой замерзания раствора следует понимать температуру начала замерзания, так как процесс замерзания раствора (в отличие от растворителя) идет при постепенно понижающейся температуре.
9. Нагрейте пробирку рукой и повторите определение температуры замерзания раствора глюкозы.
10. По полученным данным вычислите молекулярную массу глюкозы. Запись в журнале ведите по форме:

а. Масса растворителя, г.

б. Температура замерзания растворителя t_0 :

$$\frac{\text{I}}{\text{II}} \\ \text{Средняя}$$

в. Масса вещества, г.

г. Температура замерзания раствора, t :

$$\frac{\text{I}}{\text{II}} \\ \text{Средняя}$$

д. $\Delta t_{\text{оп}} = t_0 - t$.

е. Молекулярная масса глюкозы, вычисленная по уравнению (9).

Точность криоскопических определений зависит главным образом от точности измерения разностей температур замерзания растворителя и раствора.

Степень ионизации электролита. Методы криоскопии и эбулиоскопии позволяют также определить степень ионизации в растворе электролита. Степень ионизации есть отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул.

Степень ионизации электролита или доля моля, распавшаяся на ионы α , может иметь различные значения. По величине степени ионизации электролиты разделяют на сильные ($\alpha > 30\%$), средние ($3\% \leq \alpha \leq 30\%$) и слабые ($\alpha < 3\%$).

При растворении электролита в растворителе электролит диссоциирует на ионы и число частиц в растворе больше, чем в случае растворения неэлектролита. Это обуславливает рост Δt и $\Delta t'$:

$$\frac{\Delta t_{\text{оп}}}{\Delta t_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t'_{\text{оп}}}{\Delta t'_{\text{теор}}} = \frac{\text{сумма молекул и ионов}}{\text{исходное число молекул}} = i, \quad (11)$$

где $\Delta t_{\text{оп}}$ — понижение температуры замерзания раствора, определенное опытным путем; $\Delta t_{\text{теор}}$ — понижение температуры замерзания раствора, вычисленное по уравнению (7) без учета ионизации электролита; $\Delta t'_{\text{оп}}$ — повышение температуры кипения раствора, определенное опытным путем; $\Delta t'_{\text{теор}}$ — повышение температуры кипения раствора, вычисленное по уравнению (8) без учета ионизации электролита; i — поправочный коэффициент Вант-Гоффа (для растворов электролитов он всегда больше 1, для неэлектролитов равен 1).

Определим зависимость между i и α . Пусть N — исходное число молекул электролита, α — степень ионизации его, n — число ионов, образующихся при ионизации одной молекулы. Тогда число распавшихся на ионы молекул равно $N\alpha$, число нераспавшихся молекул равно $N - N\alpha = N(1 - \alpha)$; из числа распавшихся молекул образуется Nan ионов. Всего молекул и ионов $N(1 - \alpha) + Nan$. Подставляя эти данные в уравнение (11), получим

$$i = \frac{N(1 - \alpha) + Nan}{N}, \text{ или } \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}, \quad (12)$$

но

$$i = \frac{\Delta t_{\text{оп}}}{\Delta t_{\text{теор}}}, \quad i = \frac{\Delta t'_{\text{оп}}}{\Delta t'_{\text{теор}}};$$

тогда

$$\alpha = \frac{\Delta t_{\text{оп}} - \Delta t_{\text{теор}}}{\Delta t_{\text{теор}} (n - 1)}, \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{\Delta t'_{\text{оп}} - \Delta t'_{\text{теор}}}{\Delta t'_{\text{теор}} (n - 1)}. \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) показывают, что для экспериментального определения α электролита надо измерить понижение его температуры замерзания $\Delta t_{\text{оп}}$ или повышение температуры кипения $\Delta t'_{\text{оп}}$.

Определение степени ионизации электролита обычно проводят измерением понижения температуры замерзания раствора (редко — повышения температуры кипения), поскольку эти измерения легче экспериментально осуществить, а определения получаются более точными.

Следует отметить, что сильные электролиты практически полностью ионизированы на ионы. Поэтому степень ионизации, определяемая уравнениями (13) и (14), кажущаяся и для несильно разбавленных растворов электролитов всегда имеет значение меньше единицы.

Опыт 2. Определение кажущейся степени ионизации хлорида калия проводят в том же приборе и по описанной выше методике. Выполните п. 1—6 описания определения молекулярной массы глюкозы. Затем сделайте следующее:

7. Взвесьте (с точностью до 0,01 г) 0,25 г хлорида калия и высыпьте в воду внутренней пробирки.

8. Определите температуру замерзания полученного раствора, как описано в п. 5.

9. Нагрейте пробирку рукой и повторите определение температуры замерзания раствора хлорида калия.

10. По полученным данным вычислите степень ионизации хлорида калия.

Запись в журнале ведите по форме:

а. Масса растворителя, г.

б. Температура замерзания растворителя t_0 :

$$\begin{array}{r} \text{I} \\ \text{II} \\ \hline \text{Средняя} \end{array}$$

в. Масса вещества, г.

г. Температура замерзания раствора t :

$$\begin{array}{r} \text{I} \\ \text{II} \\ \hline \text{Средняя} \end{array}$$

д. $\Delta t_{\text{оп}} = t_0 - t$.

е. $\Delta t_{\text{теор}}$, вычисленное по уравнению (7).

ж. Число ионов, образующихся при ионизации одной молекулы, n .

з. α — степень ионизации KCl.

Вопросы

1. Дайте формулировку первого и второго законов Рауля.

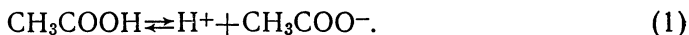
2. Для определения каких величин применяют методы криоскопии и эбулиоскопии

3. Что называют криоскопической и эбулиоскопической константами?
4. Что такое кажущаяся степень ионизации?
5. Дайте формулировку закона Вант-Гоффа.

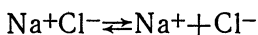
Задание 9

Химическое равновесие в растворах электролитов

Равновесие, которое устанавливается в растворе слабого электролита, например уксусной кислоты, может быть выражено уравнением



В растворах сильных электролитов не может быть недиссоциированных молекул, наличие же пар ионов типа Na^+Cl^- или $\text{Cl}^-\text{Ca}^{2+}\text{Cl}^-$ доказано экспериментально. Поэтому будет справедлива следующая запись:



или



Закон действия масс применим в его простейшем выражении только к разбавленным растворам слабых электролитов. Если же концентрации в выражении закона действия масс заменить на активности, то этот закон справедлив и к равновесиям в растворах сильных электролитов. Применим закон действия масс к равновесию, выраженному уравнением (1). Символ концентрации выражают, ставя формулу электролита и ионов в квадратные скобки. Концентрацию частиц в растворе выражают в молях/литр.

Таким образом, получим

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K = 1,8 \cdot 10^{-5}. \quad (2)$$

Приведенное экспериментальное численное значение константы равновесия относится к комнатной температуре. Пусть в частном случае равновесная концентрация $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1$ моль/л. Нетрудно вычислить, что в этом случае концентрация каждого иона будет порядка 0,001 г-иона в 1 л, и это свидетельствует о том, что уксусная кислота — слабый электролит. Левую часть уравнения (2) можно представить в форме, более удобной для обсуждения, если ввести понятие о степени ионизации электролита и о его разведении. Определим степень ионизации как долю моля электролита, существующую в растворе в виде ионов.

Обозначим эту долю буквой α . Та часть моля, которая существует в растворе в виде недиссоциированных молекул, будет равна $1 - \alpha$. Назовем объем v раствора, содержащей 1 моль электролита, разведением раствора. Значение разведения необходимо, чтобы связать степень диссоциации с концентрациями участников равновесия. Действительно, в применении к диссоциации уксусной кислоты будем иметь

$$\frac{\alpha}{v} = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]; \quad \frac{1 - \alpha}{v} = [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

Подставляя выражения концентраций через степень ионизации в уравнение (2), получим

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = K = 1,8 \cdot 10^{-5}. \quad (3)$$

Типичный слабый электролит характеризуется малым значением α , настолько малым, что $1-\alpha$ практически не отличается от единицы. Тогда

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} \approx \frac{\alpha^2}{v} = K,$$

или

$$\alpha = K' \sqrt{v}, \quad (4)$$

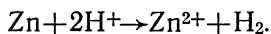
здесь

$$K' = \sqrt{K}.$$

Таким образом, степень ионизации слабого электролита — величина переменная, она возрастает с разведением раствора, и это возрастание пропорционально корню квадратному из разведения. Это утверждение известно в химии под названием закона разведения, впервые сформулированного Оствальдом. Степень ионизации может принимать предельные значения $\alpha=0$ и $\alpha=1$. Нулевое значение относится к неэлектролитам, а равное единице — к сильному электролиту, и эти значения не должны рассматриваться как переменные величины. Степень ионизации только слабого электролита является переменной величиной. Предельного значения $\alpha=1$ согласно уравнению (3) она достигает только при бесконечно большом разведении.

Изучение свойств растворов электролитов приводит к выводу, что при наличии смеси электролитов равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами устанавливаются независимо друг от друга, причем константы равновесия сохраняют свое численное значение. Так, смешаем растворы двух сильных электролитов: соляной кислоты и ацетата натрия, содержащие эквивалентные количества HCl и CH_3COONa в виде ионов; для того чтобы экспериментально показать, что прибавление к соляной кислоте ацетата натрия (или любой другой растворимой соли слабой кислоты) сильно уменьшает концентрацию ионов водорода, поставим следующий опыт.

Опыт 1. Поместите по одному кусочку гранулированного цинка в две пробирки и прилейте приблизительно по 1 мл 1 н. раствора соляной кислоты. Когда установится равномерное выделение водорода, прилейте в одну пробирку 1 мл раствора уксуснокислого натрия, а в другую — такой же объем дистиллированной воды. Сравните теперь скорости выделения водорода по реакции



В соответствии с основным законом химической кинетики интенсивность выделения водорода при этой реакции может служить относительным индикатором концентрации водородных ионов.

Оценку уменьшения концентрации ионов водорода можно получить из следующего простого расчета. Пусть в первый момент после смешения соляной кислоты и ацетата натрия в 1 л был 1 моль водорода и столько же ацетат-ионов. В следующий момент наступит равновесное состояние, причем образуется x молей уксусной кислоты и исчезнет, следовательно, по x молей ионов водорода и ацетат-иона. В виде ионов останутся по $1-x$ молей ионов водорода и ацетат-иона. Подставляя эти значения в уравнение (2) или (3), получим

$$K = \frac{(1-x)^2}{x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Решая это квадратное уравнение, получим $x=0,9957$ и $1-x=0,0043$. Это значит, что большая часть ионов водорода исчезнет из раствора, их концентрация уменьшится в $1/0,0043=232$ раза.

Таким образом, при взаимодействии сильной соляной кислоты с солью слабой кислоты образуется слабая уксусная кислота, избыток же анионов слабой кислоты способствует еще большему уменьшению и до того малой степени ионизации:



Рассмотрим методы определения концентрации водородных ионов в растворах слабых электролитов, в том числе и в чистой воде. Чистая вода диссоциирует, но весьма слабо. Экспериментально, путем изменения электропроводности, установлено, что в 10^7 л чистой воды при 22°C диссоциирует на ионы по уравнению $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (более точно: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) только 1 моль воды, тогда в 1 л диссоциирована только $1/10000000=10^{-7}$ моль. Это означает, что концентрация водородных и гидроксильных ионов равна по 10^{-7} соответственно, т. е.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Применяя закон действующих масс, находим

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

а так как концентрация недиссоциированных молекул воды практически постоянна, 55,5 моль/л, то

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

где $K_{\text{в}}$ — постоянная величина — называется ионным произведением воды:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Для реальных растворов

$$K_{\text{в}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}.$$

Численные значения ионного произведения воды увеличиваются с повышением температуры, как это показано в табл. 13.

Таблица 13

Температура, °C	10	22	50	70	100
$K_{\text{в}}$	$0,36 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$5,6 \cdot 10^{-14}$	$21,10 \cdot 10^{-14}$	$74,10 \cdot 10^{-14}$

Следует помнить, что в любом водном растворе присутствуют ионы H^+ и OH^- , активности которых связаны между собой таким образом, что их произведение равно $K_{\text{в}}$.

В практической работе неудобно производить расчеты с концентрациями, выраженными числами с отрицательными показателями, поэтому принято выражать концентрацию водородных ионов через водородный показатель $\text{pH} = -\lg[a_{\text{H}^+}]$. В нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, следовательно, в таком растворе $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

В кислых растворах концентрация ионов $H^+ > 10^{-7}$ (например, 10^{-5} или 10^{-3}), а рН таких растворов меньше 7. В щелочных растворах концентрация $H^+ < 10^{-7}$ (например, 10^{-8} или 10^{-9}), следовательно, $pH > 7$.

Существует несколько методов определения рН растворов. В данной работе определение рН производится по изменению цвета индикаторов.

Индикаторы — слабые органические кислоты или основания, у которых недиссоциированные молекулы и ионы, на которые они диссоциируют, имеют различную окраску. При изменении рН раствора каждый индикатор изменяет свой цвет в определенной области значений рН, которая называется областью перехода данного индикатора.

Форма индикатора, в которой он существует в растворах при рН, меньших чем рН в области перехода, называют его кислотной формой, а та форма, в которой он существует при значениях рН, больших чем рН в области перехода, называют его щелочной формой.

В табл. 14 даны области перехода индикаторов, используемых в настоящей работе.

Таблица 14

Области перехода индикаторов

Название индикатора	Область перехода при рН	Окраска индикатора		
		кислотной формы	в области перехода	щелочной формы
Метилвиолет	1—3	голубая	фиолетовая	красно-фиолетовая
Метилоранж	3—4,4	розовая	оранжевая	желтая
Паранитрофенол	5—7	бесцветная	светло-желтая	желтая
Фенолфталеин	8—10	бесцветная	розовая	красно-малиновая
Ализарин желтый	10—12	желтая	темно-желтая	оранжевая
Индигокармин	12—14	голубая	зеленая	желтая

Метод определения рН растворов индикаторами основан на том, что устанавливается изменение цвета нескольких индикаторов в испытуемом растворе, и на этом основании делается оценка рН.

По изменению рН растворов можно судить об изменении степени ионизации слабых кислот и слабых оснований.

Проделайте следующие опыты и на основании изменения цвета индикатора сделайте вывод об изменении рН раствора, связанного со смещением химического равновесия при добавлении электролита с однокименными ионами.

Опыт 2. К раствору 2 н. уксусной кислоты прибавьте 2 капли метилоранжа. Отметьте окраску индикатора. Выше какого значения не может быть рН этого раствора? Затем прибавьте в ту же пробирку несколько кристалликов ацетата аммония до изменения цвета раствора. Как изменился рН раствора? Дайте объяснение, применяя правило Ле Шателье и используя выражение константы ионизации уксусной кислоты.

Опыт 3. К 2 н. раствору гидроксида аммония прилейте 2 капли фенолфталеина, а затем прибавьте несколько кристалликов ацетата

аммония до изменения цвета раствора. Отметьте рН раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и концентрации водородных ионов в нем до и после прибавления $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Дайте объяснение этого на основании правила Ле Шателье и константы диссоциации.

Вопросы

1. Вычислите $[\text{H}^+]$ и рН в растворах, если $[\text{OH}^-]$ равна 10^{-5} моль/л; 10^{-10} моль/л (считать ионную силу раствора равной нулю).
2. Вычислите рН следующих растворов: 0,1 н. раствора KOH (диссоциация полная, ионная сила раствора равна 0,01); 0,1 н. раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (степень ионизации 1%. $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
3. рН одного раствора равен 2, а другого — 6. В 1 л какого раствора $[\text{H}^+]$ больше и во сколько раз?
4. Определите концентрацию ионов $\text{H}^+ (\text{H}_3\text{O}^+)$ в растворе уксусной кислоты с ионной силой раствора 0,1 (коэффициент активности ионов 0,78).
5. Как изменится степень ионизации 0,1 М раствора CH_3COOH при разбавлении водой в 2 раза?
6. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,001 г-экв $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,01 г-экв KNO_3 .
7. Определите степень ионизации 0,1 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Ионная сила раствора $\mu = 0,05$.

Задание 10

Буферные растворы

Вернемся теперь к свойствам смесей слабых кислот и их солей, образованных сильным основанием. В лабораторной практике часто возникает необходимость иметь раствор с устойчивой концентрацией водородных ионов, заметно не изменяющейся от добавления небольших количеств сильной кислоты, сильного основания или разведения раствора. Растворы, обладающие способностью сохранять рН практически постоянным, получили название буферных смесей или растворов. Буферные растворы состоят из смеси раствора слабой кислоты и соли, образованной этой кислотой и сильным основанием, например $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, или из растворов слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты, например $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Покажем на примере буферной смеси $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, что она обладает способностью поддерживать постоянным рН раствора при добавлении к нему (в определенных пределах) сильной кислоты или сильного основания, а также при разведении раствора.

Прежде всего заметим, что относительно большая концентрация ацетат-иона, получающаяся при полной диссоциации ацетата натрия как сильного электролита, подавляет диссоциацию уксусной кислоты практически нацело, так что равновесная концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH фактически равна ее исходной концентрации, а концентрация ацетат-ионов равна концентрации соли, содержащейся в буферной смеси, поскольку ацетат натрия распадается на ионы нацело как сильный электролит. Обозначим исходную концентрацию соли через $C_{\text{соли}}$, а исходную концентрацию кислоты через $C_{\text{кисл}}$, тогда константа ионизации уксусной кислоты будет равна

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]\gamma_{\pm}^2}{C_{\text{кисл}}} = \frac{C \cdot (\gamma_-) \cdot C_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{C_{\text{кисл}}} = \frac{C_{\text{соли}} \cdot \gamma_- \cdot a_{\text{H}^+}}{C_{\text{кисл}}},$$

откуда

$$a_{\text{H}} = \frac{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}} \cdot \gamma_-}$$

Пренебрегая величиной γ_- , будем иметь

$$a_{\text{H}} = \frac{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

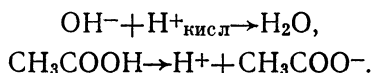
Логарифмируя и меняя знаки, получим

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}, \quad (1)$$

где $\text{p}K_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$.

Как видно из уравнения (1), pH буферной смеси будет в основном изменяться только в зависимости от отношения концентрации слабой кислоты и ее соли. Это обстоятельство оказывается решающим в проявлении способности буферных растворов поддерживать устойчивой концентрацию водородных ионов.

Если, например, к ацетатной смеси добавить HCl, то это сейчас же приведет к реакции $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$, т. е. вместо ожидаемого изменения концентрации ионов H^+ за счет сильной соляной кислоты изменится (увеличится) концентрация слабой уксусной кислоты. Наоборот, добавление щелочи приведет к уменьшению концентрации кислоты (а следовательно, к увеличению в растворе концентрации соли) за счет одновременно протекающих двух процессов:



Разведение растворов будет сопровождаться как уменьшением концентрации кислоты (степень ионизации слабой кислоты увеличивается с разведением), так и уменьшением концентрации соли. Аналогичный механизм буферного действия будет наблюдаться, если приготовить буферную смесь из раствора слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты, например $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Можно показать, что в последнем случае pH буферного раствора будет определяться формулой

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}, \quad (2)$$

где $\text{p}K_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}}$. Выведите формулу (2).

Убедимся в справедливости наших рассуждений на опыте. Прежде всего проверим пригодность формул (1) и (2), затем изучим влияние различных факторов на буферные смеси: 1) типа «слабая кислота+соль этой кислоты и сильного основания», поддерживающая устойчивым pH в кислой среде, и 2) типа «слабое основание+соль этого основания и сильной кислоты», пригодная для щелочной среды.

Опыт 1. Приготовьте по 5 мл ацетатной буферной смеси ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) и такое же количество аммонийной буферной смеси ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) с концентрацией компонентов 0,1 моль/л. В отдельных пробках определите pH этих растворов универсальным индикатором и сравните с расчетными значениями.

Опыт 2. Возьмите две пробирки и поместите в каждую по 1 мл приготовленной ацетатной буферной смеси. В одну пробирку помести-

те 1 каплю 1 н. раствора HCl , а в другую — 1 каплю 1 н. раствора NaOH . Определите pH этих растворов с помощью универсального индикатора. Аналогичный опыт проделайте с чистой водой.

Опыт 3. Налейте в одну пробирку 1 мл ацетатной, а в другую — 1 мл аммонийной буферной смеси. Разведите содержимое пробирок в 100 раз. Определите pH раствора с помощью универсального индикатора. Изменяется ли pH при разведении раствора?

Вопросы и задачи

1. В каких случаях целесообразно использовать ацетатную буферную смесь?
2. Назовите другие буферные смеси.
3. К 500 мл 0,2 н. раствора CH_3COOH прибавили 10 мл 8%-ного $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d=0,967$). Как изменится концентрация водородных ионов в растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с чистой уксусной кислотой?

Задание 11

Гидролиз солей

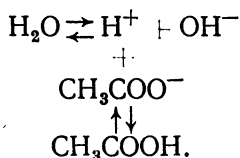
Как известно, молекулы воды слабо диссоциируют, образуя ионы H^+ и OH^- :



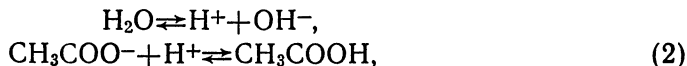
Раствор называют нейтральным, если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

В очень многих ионных реакциях равновесие (1) смещается вправо или влево, однако изменения концентраций при этом столь ничтожны, что их не следует принимать во внимание. Так, при растворении в воде сильной кислоты, например HCl , сильно повышается концентрация H^+ и в миллионы раз уменьшается концентрация OH^- , но количество вступающих в реакцию OH^- , выраженное в граммах, составляет лишь стомиллионные доли.

Если же в воде растворяется соль слабой кислоты, например CH_3COONa , или слабого основания, например NH_4Cl , или соль слабой кислоты и слабого основания — $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, то процесс протекает иначе. В этом случае происходит не простое смещение равновесия вследствие изменения концентрации одного из ионов воды, а реакция их с одним из ионов соли с образованием или слабодиссоциированной кислоты CH_3COOH , или слабодиссоциированного основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или и того и другого одновременно. В эту реакцию вступают относительно большие количества одного из ионов воды, и тем больше, чем слабее образующаяся кислота или основание. Ниже схематично показаны направления происходящих реакций на примере раствора ацетата натрия:



Так как оба процесса — диссоциации воды и образование малодиссоциированной кислоты — обратимы, то их течение ограничено равновесиями



которые зависимы друг от друга, поскольку и в том и в другом равновесии участвует одно и то же вещество — ионы водорода. Складывая левые и правые части уравнений (2), получим уравнение реакции, называемой гидролизом. В данном случае это уравнение гидролиза ацетата натрия



Гидролизом соли, следовательно, называется взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого образуется малодиссоциированное вещество и обычно изменяется pH раствора. Гидролизу всегда предшествует гидратация ионов.

В уравнении (2) ион H^+ рассматривается как промежуточный продукт, который появляется при диссоциации воды, но тотчас же он входит в реакцию, образуя слабый электролит. При равенстве скоростей процесса гидролиза и обратного ему процесса устанавливается химическое равновесие, применяя к которому закон действия масс, получим для (3) (концентрация воды практически остается неизменной)

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_r.$$

Более правильным является выражение K_r в терминах активности (активность растворителя $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$):

$$\frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{соли}}} = K_r. \quad (4)$$

Величина K_r называется константой гидролиза.

Поскольку (3) — объединенное уравнение двух частей обратимых процессов (2), константа гидролиза также должна слагаться из двух констант, характеризующих равновесное состояние этих частных процессов диссоциации воды и диссоциации кислоты. Умножая числитель и знаменатель левой части уравнения (4) на H^+ и деля на CH_3COOH , получим

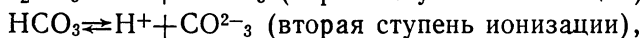
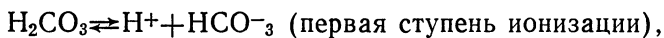
$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = K_{\text{кисл}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}}, \quad (5)$$

где $K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ — ионное произведение воды;

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

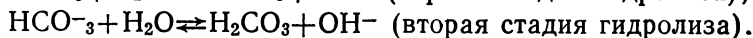
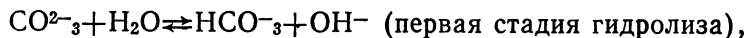
константа ионизации уксусной кислоты. Таким образом, константа гидролиза равна отношению ионного произведения воды к константе ионизации образующегося слабого электролита.

Если подвергается гидролизу соль двухосновной кислоты, например угольной, которая диссоциирует ступенчато и характеризуется двумя константами ионизации



$$K_{k_1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \text{ и } K_{k_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]},$$

то и процесс гидролиза, например карбоната натрия Na_2CO_3 , диссоциирующего с образованием ионов CO_3^{2-} и Na^+ , можно разделить на две стадии:



Каждая стадия характеризуется своей константой гидролиза:

$$K_{Г1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_b}{K_{k2}} \quad \text{и} \quad K_{Г2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_b}{K_{k1}}.$$

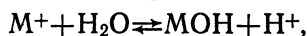
Для угольной кислоты $K_{k1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ и $K_{k2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$, тогда

$$K_{Г1} = \frac{10^{-14}}{5,6 \cdot 10^{-11}} = 1,8 \cdot 10^{-4},$$

$$K_{Г2} = \frac{10^{-14}}{4,3 \cdot 10^{-7}} = 2,3 \cdot 10^{-8}.$$

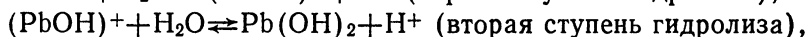
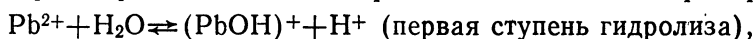
Из сопоставления величин $K_{Г1}$ и $K_{Г2}$ следует, что гидролиз идет по первой ступени.

Гидролиз соли, образованный слабым основанием (условно MOH) и сильной кислотой, протекает по уравнению



$$K_{Г} = \frac{K_b}{K_{\text{осн}}} \quad (6)$$

Для раствора соли с многозарядным катионом, например:

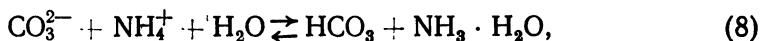


$$K_{Г(1)} = \frac{K_b}{K_{\text{осн}(2)}}; \quad K_{Г} = \frac{K_b}{K_{\text{осн}(1)}}.$$

Для $\text{Pb}(\text{OH})_2$ $K_{\text{осн}(1)} = 9,6 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{осн}(2)} = 3,0 \cdot 10^{-8}$. Отношение констант гидролиза

$$\frac{K_{Г(1)}}{K_{Г(2)}} = \frac{K_{\text{осн}(1)}}{K_{\text{осн}(2)}} = \frac{9,6 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^{-8}} = 3,2 \cdot 10^4. \quad (7)$$

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой H_2CO_3 и слабым основанием $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, также протекает практически по первой ступени:



или



Константа гидролиза по первой ступени

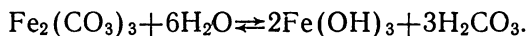
$$K_{Г1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{NH}_4^+]}$$

Умножая числитель и знаменатель на $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$, получим

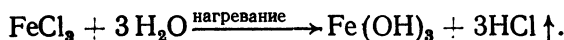
$$K_{Г1} = \frac{K_b}{K_{k2} \cdot K_{\text{осн}}},$$

где $K_{\text{осн}}$ — константа ионизации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, равная $1,8 \cdot 10^{-5}$. Вычислите K_r для $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, зная K_b , K_a и $K_{\text{осн}}$.

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, может проходить до конца, т. е. необратимо, если продукты реакции уходят из сферы взаимодействия. Так, соль, образованная H_2CO_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, подвергается необратимому гидролизу:



Процесс гидролиза можно провести необратимо при нагревании раствора соли, например:



Плохо растворимые соли гидролизу практически не подвергаются.

Для количественной характеристики гидролиза широко используется понятие степени гидролиза h , которая равна отношению числа молей соли в литре раствора (C' моль/л), подвергшихся гидролизу, к общей концентрации (C моль/л) раствора соли:

$$h = \frac{C'}{C}.$$

Если гидролизует анион, как в случае реакции (3), то

$$h = \frac{[\text{кислота}]}{C} = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$$

и
$$[\text{OH}^-] = h \cdot C$$

или
$$\gamma \cdot [\text{OH}^-] = a_{\text{он}} = \gamma \cdot h \cdot C,$$

где γ — коэффициент активности.

Гидролиз соли по катиону характеризуется аналогичными уравнениями

$$h = \frac{[\text{основание}]}{C} = \frac{[\text{H}^+]}{C}$$

и
$$[\text{H}^+] = h \cdot C$$

или
$$a_{\text{н}^+} = \gamma \cdot h \cdot C.$$

Таким образом, зная $\text{pH} = -\lg a_{\text{н}^+}$, концентрацию соли, легко вычислить степень гидролиза. Степень гидролиза и K_r связаны соотношением (для случая гидролиза по аниону и по катиону)

$$K_r = \frac{Ch^2}{1-h} \quad \text{или} \quad h \approx \sqrt{\frac{K_r}{C}}.$$

В тех случаях, когда оба иона соли подвергаются гидролизу,

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{K_r}.$$

Опыт 1. Определите pH и концентрации водородных ионов в 0,1 н. растворах солей Na_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NaCl . Напишите уравнения реакции гидролиза этих солей.

Определение pH раствора производите следующим образом: налейте в пробирку 5—6 капель исследуемого раствора и прибавьте к нему две капли фенолфталеина, при этом раствор или окрасится в красно-малиновый цвет, или останется неокрашенным.

1-й пример — раствор окрасился в красно-малиновый цвет. Это может быть в том случае, если $\text{pH} > 10$ (при светло-розовой окраске раствора $\text{pH} = 9$).

Чтобы более точно установить pH этого раствора, в отдельные новые порции исследуемого раствора прибавьте одну-две капли тех индикаторов, которые изменяют свой цвет в щелочной среде, а именно: ализарина желтого или индигокармина. В зависимости от изменения окраски растворов при прибавлении этих индикаторов, сверяя с табл. 14, можно установить, чему равно значение pH этого раствора.

2-й пример — после добавления двух капель фенолфталеина раствор остается бесцветным. В этом случае значение pH исследуемого раствора должно быть ниже 8. Для более точного определения pH к отдельным порциям исследуемого раствора прибавьте по одной-две капли тех индикаторов, которые изменяют свой цвет при pH ниже 8, и, сопоставив цвета растворов с табл. 14, установите pH данного раствора.

Зависимость гидролиза от температуры иллюстрируется следующими опытами.

Опыт 2. В пробирку с раствором ацетата натрия прибавьте две капли фенолфталеина, и нагрейте пробирку, поместив ее в стакан с кипящей водой. Нагревание ведите до появления окраски. Какой вывод можно сделать на основании проведенного опыта?

Опыт 3. В пробирку с раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ прилейте раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, а в пробирку с раствором $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$. Нагрейте пробирку, не доводя растворы до кипения. Объясните появление осадков.

Опыт 4. Определите pH насыщенного раствора CuSO_4 . Интерпретируйте результат опыта.

Опыт 5. Контрольная задача. Колбу на 25—50 мл сдайте преподавателю для получения раствора, pH которого требуется определить. Результат исследования сообщите преподавателю.

Вопросы

1. Как уменьшить концентрацию ионов водорода в растворе соляной кислоты?
2. Вычислите константу ионизации уксусной кислоты, если степень ионизации ее в 0,1 н. растворе равна 1,32%.
3. Напишите молекулярные и ионные уравнения растворения в соляной кислоте следующих малорастворимых в воде веществ:

а) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; б) $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

4. Даны следующие молекулярные уравнения реакции:

а) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

б) $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{OH})_2$.

Напишите эти уравнения в ионном виде.

5. Растворы каких веществ необходимо взять, чтобы получить в осадке гидроксид никеля (II)? Напишите молекулярное и ионное уравнения этого процесса.

6. Составьте ионные уравнения растворения в кислотах веществ, малорастворимых в воде:

а) $\text{MnS} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$;

б) $\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

7. Вычислите водородный и гидроксильный показатели (pH и pOH) 0,1 н. раствора азотной кислоты (коэффициенты активности ионов в приложении).

8. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза солей:

а) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; б) Na_3PO_4 .

9. Укажите, какие из приведенных ниже солей подвергаются гидролизу: KNO_3 , Na_2SO_4 , CuCl_2 , K_2S , KBr . Для солей, подвергающихся гидролизу, составьте ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза.

10. Напишите ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) сульфатов цинка и алюминия; б) сульфида рубидия. Укажите реакцию растворов этих солей.

Задание 12

Изучение равновесий в растворах электролитов при помощи рН-метра

В настоящем задании предлагается количественно изучить равновесие с участием ионов водорода и гидроксидов и характер смещения равновесия при изменении условий. Для определения концентрации ионов водорода и гидроксидов используется специальный прибор, измеряющий концентрацию (активность) ионов водорода в единицах рН, так называемый рН-метр.

В теории сильных электролитов принимается, что сильные электролиты нацело диссоциируют на ионы, но из-за электростатических сил притяжения между противоположно заряженными ионами каждый ион окружен оболочкой из ионов другого заряда, уменьшающей его подвижность в растворе. Вследствие этого ионы в растворе ведут себя так, будто их концентрация в растворе меньше действительной, определяемой химическим анализом. Поэтому при криоскопическом определении степени диссоциации хлорида калия получается величина меньше 100%.

Концентрация ионов или молекул, определяемая по их поведению в растворе, называется активностью a . Активность и концентрация связаны соотношением

$$a = f \cdot C, \quad (1)$$

где f — коэффициент активности иона. Коэффициент активности иона зависит от того, насколько сильно этот ион окружен ионами другого заряда, или, как говорят, от ионной силы раствора I . Чем больше и плотнее ионная атмосфера вокруг иона, тем выше ионная сила раствора, тем ниже коэффициент активности иона и тем сильнее различаются активность и концентрация. Для очень разбавленных растворов $f \approx 1$ и активность совпадает с концентрацией. При увеличении концентрации коэффициент активности уменьшается.

Ионная сила раствора I равна полусумме произведений молярных концентраций C всех присутствующих в растворе ионов на квадраты их зарядов z :

$$I = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2. \quad (2)$$

Коэффициент активности иона в растворе с данной ионной силой может быть найден по таблицам, приводимым в справочных руководствах, или вычислен по формуле (для растворов с ионной силой не выше 0,01)

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I}. \quad (3)$$

Употребляя активности вместо концентраций, можно записать константу диссоциации сильного электролита. Например, для хлорида калия:

$$\begin{aligned} \text{KCl} &= \text{K}^+ + \text{Cl}^-, \\ K &= \frac{a_{\text{K}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{KCl}}} = \frac{[\text{K}^+] f_{\text{K}^+} [\text{Cl}^-] f_{\text{Cl}^-}}{[\text{KCl}] f_{\text{KCl}}}. \end{aligned}$$

Константа, в которой используются активности, называется термодинамической константой равновесия. В этом случае закон действия масс применим не только к слабым электролитам, но и к сильным.

При помощи рН-метра определяется активная концентрация ионов водорода, т. е.

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

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}.$$

Величины рН и рОН связаны через константу воды

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_{\text{в}} = 10^{-14},$$

или

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg a_{\text{H}^+} - \lg a_{\text{OH}^-} = \lg K_{\text{в}} = 14.$$

Прежде чем начинать эксперимент, тщательно ознакомьтесь с инструкцией к рН-метру и порядком работы.

Исследуемые растворы имеются в лаборатории. Химическим анализом определены их концентрации. Концентрации растворов в разных бутылках несколько различаются, поэтому вместе с концентрацией взятого раствора записывайте номер бутылки. Берите растворы только с пометкой «Для измерения рН»! Ниже в описании дается примерная концентрация используемых растворов, но все расчеты проводите с концентрациями, указанными на этикетках бутылей. При расчетах пользуйтесь всеми цифрами в числе концентрации, а не округляйте его (предположим, 0,00497 нельзя округлить до 0,005).

В лаборатории приготовлены только растворы самых высоких концентраций, например 0,005 М, а эксперименты производятся и с более разбавленными растворами, например 0,0005 М. В этом случае раствор разбавляете в соответствующее число раз. Для разбавления раствора в 10 раз (например, чтобы из 0,005 М получить 0,0005 М раствор) налейте в мерную колбу на 100 мл, пользуясь пипеткой или бюреткой, 10,0 мл раствора и долейте дистиллированной воды точно до метки; закрыв горло колбы пробкой, тщательно размешайте раствор взбалтыванием. Если раствор требуется разбавить в 5 раз (например, из 0,05 М получить 0,01 М раствор), то следует в мерную колбу на 100 мл налить точно 20 мл исходного раствора и долить дистиллированной воды до метки.

После окончания опыта химическую посуду тщательно мойте. Величина рН раствора крайне чувствительна к загрязнению и различным примесям. Величина рН должна быть зафиксирована с точностью 0,02 рН, т. е. положение стрелки гальванометра может быть определено делением на глаз маленького деления шкалы на пять частей. Из ряда ниже предлагаемых опытов студенты выполняют только указанные преподавателем. Результаты некоторых опытов используются в последующих расчетах, и ошибка в ранее проделанной работе может испортить будущие результаты.

Из предлагаемых ниже десяти опытов сначала рекомендуется выполнять нечетные, а затем четные номера или же наоборот, так как удобнее работать или только с кислыми растворами, или только с щелочными.

Опыт 1. Определите рН 0,005 М раствора соляной кислоты и вычислите активность ионов водорода. Покажите, что соляная кислота — сильный электролит. Приготовьте 0,0005 М раствор соляной кислоты и определите его рН. Вычислите активность ионов водорода. Во сколько раз изменяется величина рН при уменьшении концентрации ионов водорода в 10 раз?

Опыт 2. Определите рН 0,005 М раствора NaOH или KOH. Вычислите активности ионов водорода и гидроксила. Покажите, что NaOH — сильный электролит. Докажите, что разбавление раствора в 10 раз приводит к уменьшению рН примерно на единицу.

Опыт 3. Определите рН 0,01 М раствора уксусной кислоты. Вычислите a_{H^+} . Покажите, что уксусная кислота — слабый электролит. Вычислите константу равновесия диссоциации уксусной кислоты.

Уксусная кислота диссоциирует по уравнению



а ее константа диссоциации $K_{\text{кисл}}$ равна

$$K_{\text{кисл}} = \frac{a_{H^+} a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}.$$

Так как $a_{CH_3COO^-} = a_{H^+}$ и диссоциации подвергается лишь незначительная часть молекул кислоты, т. е. $a_{CH_3COOH} = C_{\text{кисл}}$, то константа равновесия диссоциации вычисляется по формуле

$$K_{\text{кисл}} = \frac{a_{H^+}^2}{C_{\text{кисл}}}.$$

Как в разбавленных, так и в концентрированных растворах уксусной кислоты концентрации ионов близки их активностям. При введении постороннего иона следует пользоваться активностями. Определите рН 0,005 М раствора уксусной кислоты. Вычислите $K_{\text{кисл}}$. Покажите, что константа равновесия не зависит от концентрации кислоты.

Опыт 4. Определите рН 0,01 М раствора NH_4OH . Вычислите $a_{NH_4^+}$ и a_{OH^-} . Покажите, что NH_4OH — слабый электролит. Вычислите константу диссоциации. Гидроксид аммония является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



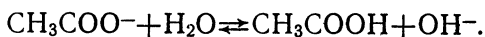
$$K_{\text{осн}} = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_4OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}.$$

Так как $a_{NH_4^+} = a_{OH^-}$ и диссоциации подвергается лишь незначительная часть молекул основания, т. е. $a_{NH_4OH} = C_{\text{осн}}$, то константа равновесия диссоциации вычисляется по формуле

$$K_{\text{осн}} = \frac{a_{OH^-}^2}{C_{\text{осн}}} = \frac{\left(\frac{10^{-14}}{a_{H^+}} \right)^2}{C_{\text{осн}}}.$$

Определите рН 0,005 М раствора NH_4OH . Вычислите $K_{\text{осн}}$. Покажите, что $K_{\text{осн}}$ не зависит от концентрации основания.

Опыт 5. Определите pH 0,01 М раствора NaCH_3COO . Вычислите a_{H^+} . Вычислите константу гидролиза, Рассчитайте $K_{\text{гидр}}$, воспользовавшись $K_{\text{осн}}$, полученной в опыте 3, взяв среднее двух экспериментов. Реакция гидролиза записывается уравнением



Константа равновесия процесса

$$K' = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

может быть упрощена, так как $a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,5$ моль/л, и количество воды в результате гидролиза не меняется из-за того, что только незначительная часть молекул воды участвует в реакции гидролиза. Вновь полученная константа носит название константы гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = K' \cdot 55,55 = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}.$$

По уравнению гидролиза следует, что $a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = a_{\text{OH}^-}$. Активность $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ можно считать равной концентрации $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и, следовательно, равной концентрации соли, тогда

$$K_{\text{гидр}} = \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{соли}}}.$$

Из уравнения $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$ имеем $a_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-14}}{a_{\text{H}^+}}$, получаем формулу, в которой все величины известны:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-28}}{a_{\text{H}^+}^2 C_{\text{соли}}}.$$

Константу гидролиза можно рассчитать, используя константу диссоциации кислоты:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{OH}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}^+}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл}}}.$$

Определите pH 0,005 М раствора NaCH_3COO . Вычислите a_{H^+} . Вычислите $K_{\text{гидр}}$ по экспериментальным результатам и по $K_{\text{кисл}}$ из опыта 3. Покажите, что константа равновесия гидролиза не зависит от концентрации соли.

Опыт 6. Определите pH 0,01 М раствора NH_4Cl . Вычислите a_{H^+} . Вычислите константу гидролиза $K_{\text{гидр}}$ по экспериментальным данным и по $K_{\text{осн}}$, полученной в опыте 4 (возьмите среднее). Уравнение гидролиза NH_4Cl имеет вид



Константа гидролиза равна

$$K_{\text{гидр}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{NH}_4\text{OH}}}{a_{\text{NH}_4^+}}.$$

Так как $a_{\text{NH}_4\text{OH}} = a_{\text{H}^+}$ и $a_{\text{NH}_4^+} \approx C_{\text{соли}}$, то

$$K_{\text{гидр}} = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{соли}}}.$$

Константу гидролиза можно рассчитать по известной константе слабого основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{NH}_4\text{OH}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{осн}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{осн}}}.$$

Определите pH 0,005 М раствора NH_4Cl . Вычислите a_{H^+} . Вычислите $K_{\text{гидр}}$. Покажите, что константа равновесия реакции гидролиза не зависит от концентрации соли.

Опыт 7. Определите pH 0,005 М раствора уксусной кислоты, содержащего 0,005 М ацетата натрия. В мерную колбу на 100 мл, пользуясь пипеткой или бюреткой, налейте 20 мл 0,01 М раствора уксусной кислоты и 20 мл 0,01 М раствора ацетата натрия и долейте до метки дистиллированной воды. Определите pH. Вычислите a_{H^+} . Почему в опыте 3 с той же концентрацией уксусной кислоты получена другая активность a_{H^+} ? Объясните результат на основании принципа Ле Шателье. Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты, приняв концентрацию CH_3COO^- равной концентрации ацетата натрия в растворе. Покажите, что константа равновесия не зависит от концентрации ионов CH_3COO^- . В какую сторону смещается ионное равновесие при прибавлении одноименного иона?

Опыт 8. Определите pH 0,005 М раствора гидроксида аммония, содержащего 0,005 М хлорида аммония. В мерную колбу на 100 мл, пользуясь пипеткой или бюреткой, налейте 20 мл 0,001 М раствора гидроксида аммония и 20 мл 0,01 М раствора хлорида аммония, долейте до метки дистиллированной воды и перемешайте. Определите pH. Вычислите a_{H^+} и a_{OH^-} . Почему в опыте 4 с той же концентрацией NH_4OH получена другая активность a_{H^+} ? Объясните результаты опыта на основании принципа Ле Шателье. В какую сторону смещается ионное равновесие при введении одноименного иона? Вычислите константу диссоциации NH_4OH , приняв $a_{\text{NH}_4^+} = C_{\text{соли}}$.

Опыт 9. В мерную колбу на 100 мл прилейте 10 мл 0,005 М HCl и 20 мл насыщенного раствора K_2SO_4 и долейте дистиллированной воды до метки. Тщательно перемешайте взбалтыванием. Определите pH и вычислите a_{H^+} .

Почему в растворе, имеющем ту же концентрацию HCl , что и в опыте 1, обнаруживается другая активность ионов водорода? Воспользовавшись теорией сильных электролитов, рассчитайте активность ионов водорода в исследуемом растворе. При вычислении ионной силы раствора примите, что в 100 г насыщенного раствора K_2SO_4 при 20°C содержится 10,0 г K_2SO_4 и что плотность раствора равна 1,08. Вычислите ионную силу раствора, вычислите коэффициент активности иона водорода, вычислите активность ионов водорода. Сравните с результатом опыта.

Опыт 10. В мерную колбу на 100 мл прилейте 10 мл 0,005 М раствора NaOH и 20 мл насыщенного раствора K_2SO_4 , долейте до метки дистиллированной воды и перемешайте взбалтыванием. Вычислите ак-

тивности ионов водорода и гидроксидов. Почему в растворе, имеющем ту же концентрацию NaOH, что и в опыте 2, обнаруживается другая активность ионов водорода? Вычислите ионную силу раствора, коэффициент активности ионов H^+ и OH^- , активности ионов водорода и гидроксидов и сравните их с найденными экспериментально.

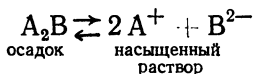
Вопросы и упражнения

1. pH раствора равен 8. Вычислите концентрацию ионов водорода.
2. pH равен 8,41. Чему равна концентрация ионов водорода?
3. В 1 л раствора содержится 1 г HBr. Вычислите pH раствора.
4. Смешиваются равные объемы 0,2 М H_2SO_4 и 0,6 М KOH. Вычислите pH полученного раствора.
5. Константа диссоциации слабого одноосновного основания MOH равна $K_{осн} = 1 \cdot 10^{-6}$. Вычислите концентрацию ионов гидроксидов в 0,01 М растворе этого основания.
6. В 10^{-2} М растворе слабой одноосновной кислоты HA концентрация ионов водорода составляет $1 \cdot 10^{-3}$. Определите константу диссоциации кислоты.
7. Вычислите ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль/л $(NH_4)_2SO_4$.
8. Чему равен коэффициент активности иона кальция в растворе с ионной силой 0,01?
9. Вычислите активность ионов кальция в растворе, содержащем 0,001 моль/л ионов кальция и 0,001 моль/л уксусной кислоты и имеющем ионную силу 0,01.
10. Вычислите активность ионов водорода и pH в растворе, содержащем 0,0005 моль/л H_2SO_4 и 0,01 моль/л Na_2SO_4 .

Задание 13

Произведение растворимости

Наряду с равновесиями, рассмотренными выше, в водной среде очень часто приходится иметь дело с равновесиями, которые устанавливаются в гетерогенных системах типа



Справа налево имеет место процесс перехода молекул или ионов из насыщенного раствора в осадок, слева направо — обратный процесс — растворение осадка с образованием аналогичных частиц в растворе. Состояние такого физико-химического равновесия характеризуется равенством скоростей обоих процессов.

Для идеальной системы состояние равновесия можно охарактеризовать количественно. Идеальность системы определяется отсутствием взаимодействия между молекулами (ионами) растворенного вещества и молекулами растворителя; поле межмолекулярных сил в объеме раствора и вблизи границы «осадок—насыщенный раствор» одинаково. Выделение молекул A_2B в осадок и их обратный переход в раствор можно сопоставить с явлениями конденсации и испарения чистой жидкости. В некоторых случаях реальные системы подчиняются закономерностям идеальных систем. В частности, если насыщенный раствор системы



бесконечно разбавлен, то взаимодействиями между ионами соли и молекулами растворителя можно пренебречь и считать, что скорость

растворения соли A_2B $v_{\text{раств}}$, подобно скорости испарения жидкости, прямо пропорциональна величине поверхности осадка S (см^2):

$$v_{\text{раств}} = K_1 \cdot S \quad (\text{температура постоянная}). \quad (1)$$

В основе количественной оценки скорости образования осадка кроме величины поверхности необходимо учесть процесс образования молекул A_2B из ионов по уравнению



Поэтому скорость осаждения $v_{\text{осажд}}$ будет пропорциональна как величине поверхности S , так и концентрации ионов A^+ и B^{2-} в растворе. Так как скорость процесса образования молекул A_2B в идеальном растворе описывается основным законом химической кинетики ($v = k \cdot C_A^2 \cdot C_B^{2-}$), то

$$v_{\text{осажд}} = k_2 \cdot S \cdot C_A^2 \cdot C_B^{2-}. \quad (3)$$

В момент равновесия $v_{\text{раств}} = v_{\text{осажд}}$, т. е.

$$k_1 \cdot S = k_2 \cdot S \cdot C_A^2 \cdot C_B^{2-}. \quad (4)$$

Разделив обе части равенства (4) на k_2 , получим

$$\frac{k_1}{k_2} = C_A^2 \cdot C_B^{2-}. \quad (5)$$

Отношение двух констант — величина постоянная при данной температуре. Ее обозначают символом $ПР$ и называют произведением растворимости, так что для осадка A_2B

$$ПР_{A_2B} = C_A^2 \cdot C_B^{2-}. \quad (6)$$

Правило произведения растворимости (6) формулируется следующим образом. При данной температуре в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов, — величина постоянная, называемая произведением растворимости.

Постоянство величины $ПР$ не означает постоянства концентрации отдельных ионов, концентрацию каждого из них в растворе можно изменить в определенных пределах. Можно увеличить концентрацию иона B^{2-} (или A^+), добавив, например, вещество с одноименным ионом, — это немедленно отразится на состоянии равновесия: оно нарушится, сдвинется справа налево, так как избыточное по сравнению с равновесным количество иона B^{2-} приведет к увеличению скорости реакции осаждения ($B^{2-} + 2A^+ \rightarrow A_2B$).

Вновь установившееся равновесие, если система не утратила идеальности, будет описываться по-прежнему уравнением (6), характеризуясь той же величиной $ПР$ и новыми равновесными концентрациями ионов; концентрация иона A^+ будет меньше по сравнению с его концентрацией в предыдущем равновесии за счет того, что часть ионов вступит во взаимодействие с избыточным количеством ионов B^{2-} . Рассмотренный сдвиг равновесия справа налево равносителен условию осаждения осадка, суть которого выражается соотношением

$$C_A^2 \cdot C_B^{2-} > ПР. \quad (7)$$

Итак, если произведение концентраций ионов, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов, станет больше величины произведения растворимости ПР, то осадок при данной температуре выпадает.

Аналогично, если найти путь понижения концентрации ионов A^+ или B^{2-} по сравнению с их концентрацией в насыщенном растворе, например связыванием ионов A^+ или B^{2-} в комплексный ион (или труднорастворимое соединение), то равновесие сместится слева направо и осадок A_2B будет растворяться. В этом случае

$$C_{A^+}^2 \cdot C_{B^{2-}} < \text{ПР}. \quad (8)$$

Величина ПР — термодинамическая константа вещества, зависящая только от температуры, если раствор вещества идеален.

Для количественного описания реальных систем

осадок $\rightleftharpoons$ насыщенный раствор

в уравнениях (6—8) вместо концентраций следует ввести активности молекул и ионов:

$$\text{ПР}_{A_2B} = a_{A^+}^2 \cdot a_{B^{2-}}, \quad (9)$$

$$a_{A^+}^2 \cdot a_{B^{2-}} > \text{ПР} \text{ (условие выпадения осадка)}, \quad (10)$$

$$a_{A^+}^2 \cdot a_{B^{2-}} < \text{ПР} \text{ (условие растворения осадка)}. \quad (11)$$

Приведенные соотношения целесообразно переписать в виде

$$\text{ПР}_{A_2B} = C_{A^+}^2 \cdot \gamma_{A^+}^2 \cdot C_{B^{2-}} \cdot \gamma_{B^{2-}} = C_{A^+}^2 \cdot C_{B^{2-}} \cdot \gamma_{\pm}^3, \quad (12)$$

$$C_{A^+}^2 \cdot C_{B^{2-}} \cdot \gamma_{\pm}^3 > \text{ПР}, \quad (13)$$

$$C_{A^+}^2 \cdot C_{B^{2-}} \cdot \gamma_{\pm}^3 < \text{ПР}, \quad (14)$$

где $\gamma_{\pm}$ — средний коэффициент активности электролита, определяемый экспериментально.

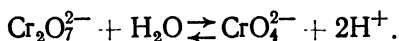
Ниже предлагается экспериментально ознакомиться с правилом произведения растворимости.

Опыт 1. В две пробирки налейте по 1 мл 1 н. раствора сульфата марганца $MnSO_4$, в одну из них пропустите сероводород до насыщения раствора (~ 3 мин), в другую пробирку налейте 2 капли 6 н. раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$. Объясните выпадение осадка MnS только в одной пробирке.

Опыт 2. Смешайте 1 мл 1 н. раствора $Pb(NO_3)_2$ с 3 мл 1 н. раствора $NaCl$ и после центрифугирования слейте раствор с осадка $PbCl_2$. Раствор разделите на 3 части. К одной прилейте 2—3 капли 2 н. HCl , чтобы убедиться в полноте осаждения, ко второй — 2—3 капли 2 н. раствора $(NH_4)_2SO_4$, раствор в третьей пробирке насытите сероводородом ($C_{H_2S_{\text{насыщ}}} = 0,1$ моль/л). Что наблюдается? Зная, что $\text{ПР}_{PbSO_4} = 2 \cdot 10^{-5}$, $\text{ПР}_{PbCl_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ и $\text{ПР}_{PbS} = 1 \cdot 10^{-29}$, объясните наблюдаемые явления.

Опыт 3. К двум мл 0,5 н. раствора $BaCl_2$ прибавьте 1 мл 0,5 н. раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, при этом выпадает желтый осадок $BaCrO_4$. Как можно объяснить тот факт, что осадок $BaCr_2O_7$ не выпа-

дает? Следует помнить, что в водных растворах дихромат-ион взаимодействует с водой по уравнению



Опыт 4. В две пробирки налейте по 0,5 мл 1 н. раствора MgCl_2 . В одну из них добавьте несколько (5—10) кристалликов NH_4Cl и, встряхивая, добейтесь их растворения. Затем в каждую из пробирок прилейте по 2 мл. 2 н. раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Объясните, почему осадок выпадает в пробирке, в которой отсутствует NH_4Cl .

Опыт 5. Возьмите две пробирки. В каждую из них поместите по 1 мл 0,5 н. растворов CaCl_2 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Затем в первую пробирку прибавьте 1 мл 1 н. раствора HCl , во вторую — 1 мл 1 н. раствора CH_3COOH . Руководствуясь правилами произведения растворимости и зная, что

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \text{ ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,6 \cdot 10^{-9},$$

$$K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5,9 \cdot 10^{-2}, K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = 6,4 \cdot 10^{-5},$$

объясните, почему в уксусной кислоте осадок CaC_2O_4 не растворяется.

Опыт 6. В четыре сухие пробирки, точно отмерив, налейте по 2 мл 1 М раствора ZnSO_4 . К каждой порции прибавьте H_2O и 2 н. раствор HCl в количествах, указанных в табл. 15. Растворы взболтайте и про-

Таблица 15

№ пробирки	1	2	3	4
1 М р-р ZnSO_4 , мл	2	2	2	2
H_2O , мл	2	1,5	1	—
2 н. р-р HCl , мл	—	0,5	1	2

пустите сероводород до насыщения ($C_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1$ моль/л). Убедитесь в том, что в ряде пробирок за счет повышенной кислотности среды осадок ZnS не выпадает. Рассчитайте, согласуются ли ваши данные с условиями осаждения сульфида цинка в каждой из пробирок. При этом учтите, что кислотность среды в пробирке № 1 определяется диссоциацией H_2S , а в остальных пробирках она определяется практически содержанием соляной кислоты.

При расчете руководствуйтесь следующими соотношениями:

$$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-; K_1 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HS}^-}}{C_{\text{H}_2\text{S}}} = 5,7 \cdot 10^{-8},$$

$$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}; K_2 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{S}^{2-}}}{C_{\text{HS}^-}} = 1,2 \cdot 10^{-15}.$$

Приняв, что

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{HS}^-}, \text{ и } C_{\text{S}^{2-}} = 1,2 \cdot 10^{-15},$$

легко понять, что произведение $K_1 \cdot K_2$ в насыщенном растворе H_2S будет оцениваться соотношением

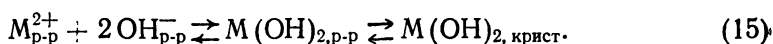
$$C_{H^+}^2 \cdot C_{S^{2-}} = 6,8 \cdot 10^{-24}$$

или

$$C_{S^{2-}} = \frac{6,8 \cdot 10^{-24}}{C_{H^+}^2}.$$

Опыт 7. Определение величины произведения растворимости малорастворимого гидроксида с помощью рН-метрии. Значения рН, при которых начинается выпадение осадка малорастворимых гидроксидов или основных солей металла, называют рН гидратообразования. Зная эту величину, можно определить произведение растворимости малорастворимого гидроксида. Величина рН гидратообразования может быть рассчитана и определена экспериментально.

В растворе соли двухвалентного металла при достижении рН гидратообразования установится равновесие



Из этого равновесия можно выразить величину произведения растворимости гидроксида $M(OH)_2$ соотношением

$$ПР_{M(OH)_2} = C_{M^{2+}} \cdot C_{OH^-}^2 \cdot \gamma_{\pm}^3. \quad (16)$$

Зная, что в водном растворе концентрация

$$C_{OH^-} = \frac{K_b}{C_{H^+} \cdot \gamma_{\pm}^2}, \quad (17)$$

где $K_b = 10^{-14}$ — ионное произведение воды, получим

$$ПР_{M(OH)_2} = C_{M^{2+}} \cdot \frac{K_b^2}{C_{H^+}^2 \cdot \gamma_{\pm}^2}, \quad (18)$$

откуда

$$C_{H^+} = \frac{(C_{M^{2+}})^{1/2} \cdot K_b}{ПР_{M(OH)_2}^{1/2} \cdot \gamma_{\pm}^{1/2}}, \quad (19)$$

или

$$pH = \frac{1}{2} \lg ПР_{M(OH)_2} - \lg K_b - \frac{1}{2} \lg C_{M^{2+}}. \quad (20)$$

Формула (20) позволяет произвести расчет рН гидратообразования для соли¹ двухвалентного металла. С ростом концентрации соли рН гидратообразования уменьшается (уравнение 20). На величину рН гидратообразования влияют также посторонние электролиты, поскольку они изменяют ионную силу раствора и коэффициент активности ионов в растворе. Экспериментальное определение величины рН гидратообразования осуществляют электрометрическим титрованием исследуемого раствора соли щелочью.

¹ Концентрированные растворы, в которых чаще образуются основные соли, здесь не рассматриваются.

В данной работе предлагается определить величину pH гидратообразования и величину $PP_{Mg(OH)_2}$ электрометрическим титрованием хлорида магния щелочью. В качестве индикаторного электрода в этом случае наиболее удобен стеклянный электрод. В качестве электрода сравнения используется каломельный электрод.

Измерительная ячейка (рис. 90) состоит из стеклянного электрода (Э.С.) и каломельного электрода (Э.К.), э.д.с. этого элемента измеряют с помощью pH -метра, шкала которого градуируется в единицах pH . pH -метр следует включить за 10—20 мин до начала измерений и откалибровать 2—3 раза по буферным растворам, имеющим pH 1,68

и 9,18. Обратите внимание на чистоту стеклянного электрода. Отмойте его многократно и тщательно дистиллированной водой, осторожно осушая каждый раз фильтровальной бумагой.

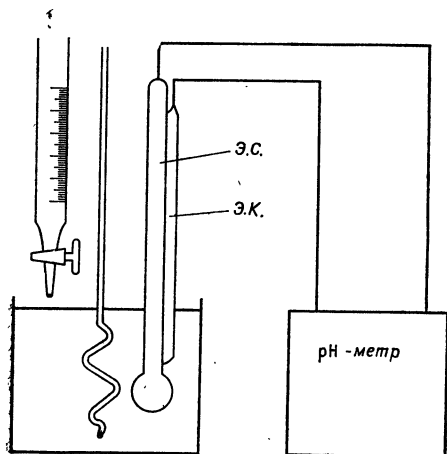


Рис. 90. Установка для электрометрического титрования

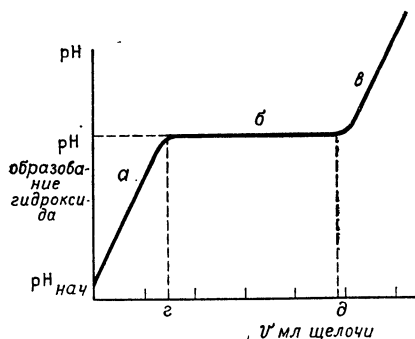


Рис. 91. Измерение pH при гидратообразовании

Для проведения опыта в стакан поместите 10 мл 0,1 н. раствора $MgCl_2$ и определите его pH с помощью стеклянного электрода. Затем, не вынимая электрода, проведите титрование раствора хлористого магния цитриновой или калиевой щелочью с известной концентрацией. Стеклянный электрод погрузите на глубину 3—3,5 см, включая место слая асбестового шнура (соединительного мостика) со стеклом.

Во избежание заметного разбавления раствора используйте щелочь достаточно высокой концентрации (1 н. и более) так, чтобы на титрование пошло не более 10—11 мл. При титровании щелочью раствор соли интенсивно и равномерно размешивайте, не допуская его разбрызгивания.

Чтобы получить более точные данные, в начальный и конечный периоды титрования щелочь добавляйте малыми порциями. Начинайте с одной капли, увеличивая объем щелочи до 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 1 мл. Затем после добавления 6—6,5 мл щелочи снизьте добавляемые объемы до 0,5—0,2 мл. pH раствора измеряйте после добавления каждой новой порции щелочи. Титрование проведите 2 раза.

На основании полученных данных постройте кривые титрования раствора $MgCl_2$ щелочью в координатах pH — v мл щелочи. Примерный ход кривой представлен на рис. 91. На участке a по мере приливания щелочи pH раствора возрастает до начала появления осадка

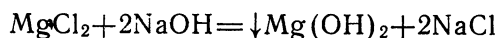
гидроксида магния. Горизонтальная площадка кривой соответствует рН образования гидроксида. На рис. 91 видно, что когда рН образования гидроксида достигнуто и образование гидроксида магния продолжается, добавление щелочи фактически не изменяет величину рН раствора (участок б). Рост рН (участок в) связан с накоплением в растворе свободной щелочи.

Из найденной по графику величины рН образования гидроксида и соответствующей ему величины $[H^+]$ (γ принимается равной единице), по формуле

$$C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{C_{H^+}}$$

рассчитайте концентрацию OH^- -ионов (моль/л) в растворе над осадком.

Зная исходную концентрацию $MgCl_2$ в растворе, равную 0,05 моль/л, а также концентрацию щелочи и ее объем (мл), пошедший на образование осадка (объем определяют отрезком gd по оси абсцисс кривой титрования), по реакции



рассчитайте концентрацию Mg^{2+} -ионов, связанных в осадок. Тогда равновесная концентрация $C_{Mg^{2+}}$ -ионов (моль/л) определится как разность между их исходной концентрацией и концентрацией Mg^{2+} -ионов, вступивших в реакцию.

Величину ПР, равную при данной температуре произведению равновесных концентраций ионов в растворе малорастворимого электролита, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов, определите из рассчитанных равновесных концентраций OH^- - и Mg^{2+} -ионов, пользуясь выражением

$$ПР_{Mg(OH)_2} = C_{Mg^{2+}} \cdot \left(\frac{10^{-14}}{C_{H^+}} \right)^2.$$

Сравните полученную величину с табличными данными (см. приложение).

Более точные значения могут быть получены, если выразить ПР с учетом активностей ионов.

Задачи

1. Рассчитайте, выпадет ли осадок $AgCl$, если к 10 мл 0,01 М $AgNO_3$ прибавить 10 мл 0,1 М HCl . $ПР_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$. Ответ: выпадет.

2. Произведение растворимости $PbCl_2$ равно $2,4 \cdot 10^{-4}$. Определите растворимость этой соли в граммах, если объем раствора равен 100 мл. Ответ: 0,11 г.

3. При каком рН начнет осаждаться гидроксид $Mg(OH)_2$ из 2 н. раствора $MgCl_2$. $ПР_{Mg(OH)_2} = 5,0 \cdot 10^{-12}$. Ответ: рН 8,54.

4. Осаждается ли осадок FeS при пропускании через 0,01 н. раствор $FeSO_4$, подкисленный 0,1 М HCl , сероводорода до насыщения? $ПР_{FeS} = 3 \cdot 10^{-9}$. Ответ: не осаждается.

5. Сколько % ионов Zn^{2+} будет осаждено при пропускании H_2S через 0,1 М $ZnCl_2$ в присутствии форминатной буферной смеси, поддерживающей рН равным 2. $ПР_{ZnS} = 1,2 \cdot 10^{-23}$. Ответ: 99,8%.

6. Вычислите в граммах массу OH^- -ионов, извлекаемых из осадка $Mg(OH)_2$ при промывании его 200 мл воды. $ПР_{Mg(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-12}$. Можно ли промывать осадок $Mg(OH)_2$ водой? Ответ: 14,28 г.

Задание 14

Коллоидные растворы

Коллоидные растворы — это гетерогенные системы, состоящие из двух и более фаз. Одна фаза представляет собой растворитель (дисперсионную среду), например воду, а другая или другие фазы состоят из отдельных весьма мелких частиц размером 1—100 миллимикрон, которые равномерно распределены в растворителе, представляя дисперсную фазу.

Истинные растворы отличаются от коллоидных тем, что они представляют собой гомогенные системы, где растворенное вещество раздроблено в растворителе в виде отдельных не связанных между собой молекул или ионов, размеры которых порядка одного миллимикрона.

Новое качество коллоидных растворов возникает в результате изменении размеров частиц в растворителе: в истинных растворах размеры частиц порядка одного миллимикрона (10^{-7} см); в коллоидных растворах размеры частиц в 10—100 раз больше; в грубодисперсных системах размеры частиц свыше 100 миллимикрон. Грубодисперсные системы часто называют суспензиями или эмульсиями.

Суспензия — коллоидная система, в которой крупные твердые частицы диспергированы в жидкой среде. Эмульсия — коллоидная система, в которой крупные жидкие частицы равномерно распределены в другой жидкой фазе.

Коллоидные растворы называют золями. Застывший золь, превратившийся целиком в довольно плотную студнеобразную массу, называют гелем. Согласно современным представлениям студни (гели) образуются высокомолекулярными соединениями, молекулы которых могут соединяться друг с другом в длинные цепочки или нити. Переплетение этих нитей создает ажурную пространственную решетку или сетку (скелет студня), ячейки которой заполнены жидкостью.

Коллоидная система называется лиофобной, если частица непосредственно не взаимодействует с окружающим ее растворителем, например коллоидные растворы металлов (золота в воде и т. п.). Леофильные коллоидные растворы проявляют химическое взаимодействие коллоидных частиц с окружающим их растворителем. К таким коллоидным растворам относятся водные растворы желатина, крахмала и т. п. Если растворителем является вода, то такие коллоидные растворы называются гидрозолями или гидрогелями.

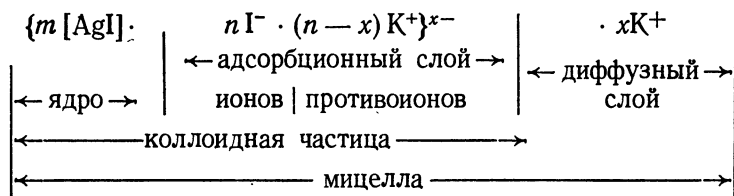
Коллоидные растворы могут быть получены двумя противоположными путями: 1) раздроблением, или диспергированием грубых частиц на более мелкие; 2) агрегацией молекул или ионов в более крупные частицы. Первые получили название методов диспергирования, вторые называются конденсационными (по аналогии с процессами конденсации, происходящими, например, при образовании капелек тумана из пара при охлаждении).

Чрезвычайно важным условием для получения устойчивого коллоидного раствора (золя) является присутствие в растворе поверхностно-активных веществ, посторонних примесей, которые создали бы достаточно интенсивное взаимодействие между поверхностью частиц и окружающей их средой.

Вещество, которое обуславливает устойчивость коллоидного раствора, называется стабилизатором.

Частицы гидрозолей обычно обладают сложной структурой, которая зависит от условий получения золей, присутствия различных стабилизаторов и других факторов.

Строение частицы гидрозоля, например йодида серебра, в случае избытка в системе йодида калия можно представить следующим образом:



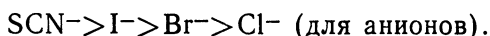
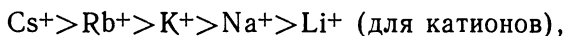
Здесь m — число молекул AgI в ядре частицы; n — количество избыточных ионов, прочно адсорбированных на поверхности ядра (как правило, $m \gg n$); $n-x$ — число противоионов в коллоидной частице.

Так как обычно $n > x$, то коллоидная частица имеет в нашем примере заряд x^- . В зависимости от условий приготовления и очистки золя коэффициенты m , n , x могут изменяться в широких пределах.

При формировании мицеллы на ядре ее адсорбируются ионы согласно следующим правилам Пескова—Фаянса:

1. На всякой твердой поверхности адсорбируются преимущественно ионы, которые имеют общую с данной поверхностью атомную группировку. Поэтому, например, на осадке йодида серебра, полученном в реакции $\text{AgNO}_3 + \text{KI}$, будут преимущественно адсорбироваться ионы Ag^+ либо I^- (а также ионы Cl^- , Br^-), но не ионы K^+ и NO_3^- .

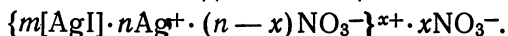
В зависимости от размеров иона и степени их гидратированности адсорбционная способность родственных ионов убывает, например, в следующей последовательности:



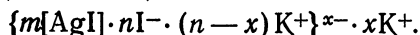
Многовалентные ионы адсорбируются значительно лучше, чем одновалентные.

2. Ион будет адсорбироваться твердой поверхностью, если заряд поверхности противоположен по знаку заряду иона и если образующееся поверхностное соединение труднорастворимо.

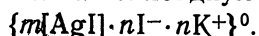
Если к избытку раствора нитрата серебра добавить небольшое количество йодида калия, то образуется золь йодистого серебра с положительно заряженной коллоидной частицей



В этом случае избыток ионов серебра адсорбируется на поверхности ядра и коллоидная частица несет на себе положительный заряд. Если, наоборот, к раствору йодида калия добавить небольшое количество нитрата серебра, то образуется золь йодида серебра с отрицательно заряженной коллоидной частицей



Коллоидная частица может быть электронейтральной при определенных условиях воздействия на коллоидную систему



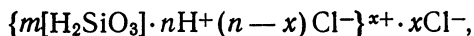
Такое состояние, когда коллоидная частица имеет суммарный нулевой заряд, называют изоэлектрическим состоянием коллоидной системы. Система при этом становится наименее устойчивой и легко разрушается либо в некоторых случаях перезаряжается.

Под действием ионов электролита в коллоидном растворе по правилам Пескова—Фаянса формируются лиофильные мицеллы и образуется устойчивый золь. Однако ничтожный избыток электролита может вызывать коагуляцию, т. е. разрушение коллоидной системы с образованием осадка. Внешне коагуляция проявляется в помутнении золя, в выделении твердой фазы или в изменении окраски золя.

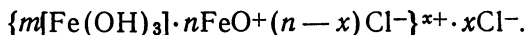
Количество миллимолей электролита ($1 \text{ ммоль} = 10^{-3} \text{ моля}$), которое необходимо добавить, чтобы вызвать начало коагуляции 1 л золя, называют порогом коагуляции (обозначается в ммоль/л). Коагуляцию вызывают ионы, заряженные противоположно частице золя. Чем больше валентность иона, тем сильнее его коагулирующее действие (меньше порог коагуляции). Ионы одной валентности вызывают различный коагулирующий эффект по отношению к данному золю. Например, в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ слева направо убывает коагулирующее действие иона (способность к адсорбции, как известно из правил Пескова—Фаянса, уменьшается в обратном порядке).

На величине порога коагуляции отражается также и природа иона, сопутствующего коагулирующему. Если смешать два коллоидных раствора с частицами противоположного заряда в определенном отношении, то наступит их взаимная коагуляция. Это частный случай коагуляции коллоидов электролитами. В процессе коагуляции протекают реакции между коллоидными частицами, ионами диффузных слоев и другими ионами дисперсионной среды.

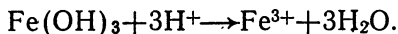
Это реакции нейтрализации зарядов и реакции ионного обмена. В опыте 7 будет рассмотрен пример взаимной коагуляции золя кремниевой кислоты в сильнокислой дисперсионной среде



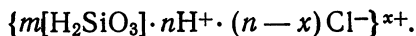
смешанным с золем гидроксида железа



Гидрозоля железа разрушается по реакции нейтрализации ядра золя с кислой дисперсионной средой



Коагуляция гидрозоля кремниевой кислоты обусловлена реакцией ионного обмена ионов водорода на ионы Fe^{3+}



Образуется труднорастворимое соединение $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$.

В некоторых случаях добавление незначительного количества гидрофильного коллоида к гидрофобному увеличивает устойчивость коллоидной системы, в частности по отношению к действию электролитов.

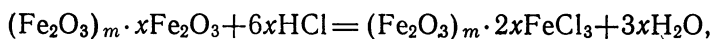
Это явление называется защитой гидрофобной системы. Защитное действие объясняется тем, что гидрофильный коллоид адсорбируется на поверхности гидрофобных коллоидных частиц и при этом вся система становится гидрофильной.

В качестве защитных коллоидов применяют пленкообразующие вещества (желатин, декстрин, крахмал и др.). Эти вещества образуют

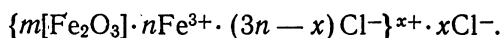
защитные пленки на ядрах частиц и значительно повышают пороги коагуляции. Свежий осадок, обработанный небольшим количеством электролита, снова может переходить в коллоидный раствор. Электролиты и другие вещества, выполняющие эту функцию, называются пептизаторами, а процесс — пептизацией.

Ионы H^+ и OH^- с возрастанием концентрации выше порога коагуляции сначала вызывают коагуляцию, но при дальнейшем повышении концентрации — пептизацию. Такое же действие могут оказывать и некоторые другие трех- и четырехзарядные ионы. Например, свежеосажденный осадок гидроксида железа переходит в коллоидный раствор красно-бурого цвета от добавления небольшого количества раствора $FeCl_3$ или HCl .

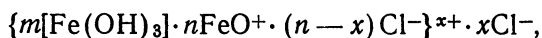
Происходит химическое взаимодействие на поверхности частицы по схеме



и далее ионы Fe^{3+} и FeO^+ адсорбируются ядром частицы и придают коллоидной частице положительный заряд:



Так можно записать мицеллу коллоидного раствора гидроксида железа. Правильной также будет запись



где ядро частицы представлено как гидроокись железа.

В качестве пептизаторов применяются некоторые поверхностно-активные вещества: пикриновая кислота пептизирует кровяной уголь, олеат натрия — оксид железа, ализарин — оксид алюминия, гуминовые кислоты — каолин и т. п.

В технике, пользуясь этим методом, получают некоторые коллоиды, например глинистые суспензии в фарфоро-фаянсовом производстве, специальные виды цементов, некоторые пищевые продукты.

В опытах, предложенных ниже, необходимо рассмотреть и усвоить: 1) некоторые методы получения золь и гелей с помощью химических реакций; 2) взаимные переходы золь — гель (коагуляция — пептизация) под действием различных электролитов; 3) сущность очистки коллоидных растворов от примесей диализом.

Опыт 1. Получение золя кремниевой кислоты. Вспомните, что «растворимое стекло» — это раствор смеси силикатов натрия: Na_4SiO_4 (ортосиликат), Na_2SiO_3 (метасиликат), $Na_2Si_2O_5$ (дисиликат) — и некоторых других производных поликремниевых кислот. Реакцию гидролиза силиката можно записать так:



что указывает на щелочную среду раствора. При нейтрализации силиката натрия кислотой могут быть получены кислые или основные золи в зависимости от количества применяемой кислоты.

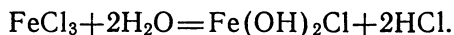
В коническую пробирку внесите 2 мл концентрированной 36%-ной соляной кислоты и при сильном помешивании стеклянной палочкой прибавьте 2—4 капли растворимого стекла. Наблюдайте образование золя кремниевой кислоты. Напишите схему мицеллы кремниевой кислоты в сильнокислой среде. Постарайтесь сохранить золь для опыта 7.

Опыт 2. Получение гидрогеля кремниевой кислоты. Обратите внимание на то, что при образовании гидрогеля кремниевой кислоты скорость застудневания зависит от целого ряда факторов: от концентрации SiO_2 в растворе, от температуры, pH среды, природы минеральной кислоты и других сопутствующих ионов.

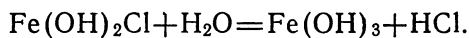
В стаканчик влейте 5 мл раствора растворимого стекла. При помешивании стеклянной палочкой по каплям нейтрализуйте раствор 10—12%-ной соляной кислотой, подогрейте его, наблюдайте образование геля. Если нейтрализацию вести серной кислотой соответствующей нормальности, то гель образуется медленнее. Из разбавленных растворов растворимого стекла выпадает рыхлый гель. Напишите строение мицеллы, которая образуется в процессе нейтрализации и объясните схему процесса гелеобразования за счет межмолекулярных и молекулярных связей.

Опыт 3. Получение золя гидроксида железа. В конической колбе нагрейте до кипения 85 мл дистиллированной воды. Отмерьте пипеткой 15 мл 2%-ного раствора хлорного железа и небольшими порциями влейте в кипящую воду. Кипячение продолжайте еще 2—3 мин. Наблюдайте образование красно-коричневого золя гидроксида железа.

Образование гидрозоля гидрата окиси железа происходит вследствие гидролиза FeCl_3 . Метод гидролиза часто применяют для получения золь гидроксидов тяжелых металлов. Например, хлорное железо реагирует с водой по уравнению



С повышением температуры степень гидролиза возрастает и возникают частицы малорастворимого соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



При охлаждении реакция идет в обратную сторону. Поэтому полученный гидрозоль необходимо еще теплым подвергнуть диализу (см. опыт 4). Нарисуйте строение мицеллы гидрозоля гидроксида железа. Полученный раствор подвергните диализу.

Опыт 4. Приготовление мембран и проведение диализа. Диализ — один из методов, применяемый в коллоидной химии для очистки коллоидных растворов от примесей. Метод основан на применении полупроницаемых мембран, которые свободно пропускают одни компоненты раствора — обычно молекулы или ионы растворителя и другие низкомолекулярные вещества — и не пропускают (или ограниченно пропускают) частицы дисперсной фазы. Мембраны принято рассматривать как пористые структуры, пронизанные капиллярами неправильной формы, через которые проходит жидкость с растворенными в ней молекулами и ионами.

Тщательно промойте широкую пробирку и просушите ее в сушильном шкафу. Приготовьте мешочек из коллодия. Обычный продажный коллодий представляет собой вязкий 4%-ный раствор нитроцеллюлозы в смеси этилового спирта и серного эфира, взятых в соотношении 1:3 по объему (помните, что коллодий чрезвычайно огнеопасен и поэтому все работы с ним должны производиться вдали от огня).

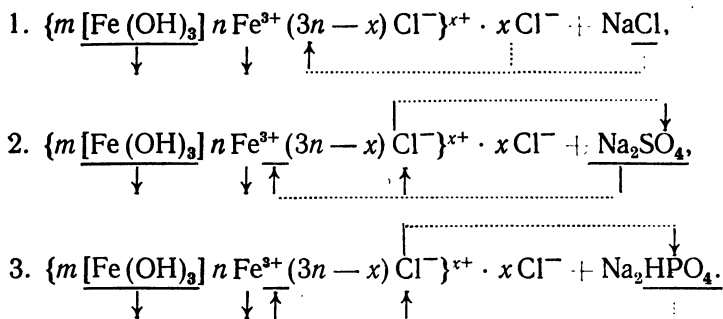
Наполните пробирку коллодием и быстро вылейте его обратно. Далее, медленно вращая пробирку, дайте равномерно распределиться коллодию по стенкам. Высушите пленку на воздухе (сосуд в опрокинутом состоянии) до полного исчезновения запаха эфира. Затем про-

бирку ополосните несколько раз дистиллированной водой, чтобы удалить неиспарившийся эфир.

Выньте коллоидный мешочек из пробирки, для этого слегка отделите пленку от края и налейте дистиллированной воды между стенками пробирки и пленкой. Когда весь мешочек отстанет от стекла, налейте в него несколько миллилитров воды и осторожно извлеките его из пробирки. Возьмите у лаборанта оплавленную по краям стеклянную трубку диаметром 1 см и длиной 2—3 см. Осторожно введите конец трубки в верхнюю часть мешочка и прикрепите мешочек к трубке при помощи нитки. Приготовленный мешочек храните в воде.

Проведите диализ золя гидроксида железа. Золь подогрейте. Не вынимая мешочка из воды, внесите в него воронку и осторожно наполните его золем гидроксида железа. Через 10 мин вылейте воду из стакана при помощи сифона и заполните его новой порцией теплой воды. Операцию повторяйте до тех пор, пока в воде не перестанут обнаруживаться ионы хлора (индикатор — капля раствора AgNO_3). Очищенный золь сохраните для следующих опытов. Отметьте, что в результате диализа положительный заряд коллоидных частиц гидрозоля гидроксида железа увеличился, так как уменьшилось количество противоионов хлора, которые перешли в диффузный слой мицеллы, а избыточные ионы коллоидной среды удалились через коллоидную мембрану. Такой золь более устойчив.

Опыт 5. Сравнение коагулирующего действия электролитов. Ознакомьтесь с правилами коагуляции и объясните, почему указанные анионы вызывают коагуляцию и какой из них действует наиболее сильно, т. е. имеет наименьший порог коагуляции. Разлейте в три пробирки по 2 мл золя гидроксида железа и по каплям из бюретки прибавьте в первую, вторую и третью пробирки растворы солей 0,1 н. растворов NaCl , Na_2SO_4 и Na_2HPO_4 соответственно до появления мути или осадка. Напишите объяснения указанных схем реакций между коллоидной частицей и ионами электролита:



Запишите в табл. 16 количество капель электролита, которое нужно прибавить, чтобы вызвать коагуляцию $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Опыт 6. Сравнение защитного действия лиофильных коллоидов. В две пробирки налейте по 6 мл очищенного диализом золя гидроксида железа. В одну из них добавьте 1 мл 0,5%-ного раствора желатина, а в другую — 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала, и хорошо проведите перемешивание. Каждую полученную смесь разлейте поровну в три пробирки и повторите с ними опыт 5. Результаты занесите в табл. 16. Сопоставьте защитное действие желатина и крахмала для золя гид-

Таблица

Золи	Растворы 0,1 н. солей		
	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ HPO ₄
Золь очищенный			
Золь + 0,5%-ный р-р желатина			
Золь + 0,5%-ный р-р крахмала			

роксида железа между собой и по отношению к различным электролитам.

Опыт 7. Взаимная коагуляция. К золю кремниевой кислоты, полученному в опыте 1, прибавьте 3—4 капли золя гидроксида железа, очищенного в опыте 4. Объясните выпадение осадка. Напишите, какие протекают реакции между мицеллами и коллоидными средами.

Опыт 8. Электрические свойства коллоидных систем. Электрофорез. Заряженные коллоидные частицы в электрическом поле передвигаются в жидкости к катоду или аноду. Движение дисперсных частиц под влиянием электрического поля называется электрофорезом. Движение жидкости через пористую перегородку при наложении внешней разности потенциалов называется электроосмосом. Если через коллоидный раствор пропускать постоянный электрический ток, то к одному из электродов будут передвигаться заряженные коллоидные частицы, противоионы диффузного слоя передвигаются к другому электроду.

Наблюдая явление электрофореза, можно определить скорость движения частиц в данном электрическом поле и знак их заряда. Вдавите в сырой каолин на глубину 1,5—2 см почти рядом друг с другом две стеклянные трубки. В каждую из них насыпьте слой в 0,5 см хорошо отмытого кварцевого песка и осторожно залейте водой из пипетки на 2—3 см выше уровня песка. Уровни воды в двух трубках должны быть одинаковыми. На 1 см опустите в воду электроды и начните пропускать электрический ток. Через несколько минут в трубке с положительным электродом появляется мутная суспензия — это проходят сквозь слой песка отрицательно заряженные частицы каолина. Изменяются ли через некоторое время уровни воды в трубках? Объясните это явление.

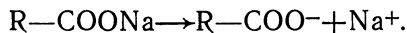
Опыт 9. Определение знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного анализа. Поверхности частиц целлюлозы, шелка, стекла, песка и некоторых других веществ при погружении в воду заряжаются отрицательно. На этом явлении основан метод капиллярного анализа. Вода поднимается вверх по полоске фильтровальной бумаги по капиллярам вследствие сил поверхностного натяжения. Отрицательно заряженные коллоидные частицы поднимаются вместе с водой. Если частицы имеют положительный заряд, то они не будут подниматься и оседут на поверхности бумаги.

Таким образом можно определить знак заряда частиц золя. В стаканы емкостью 50 мл налейте по 30 мл золя гидроксида железа и растворы имеющихся красителей. В каждый стакан опустите полоски фильтровальной бумаги, прикрепляя их кнопками к планке. Через час определите высоту подъема по бумаге и заряд частиц золя.

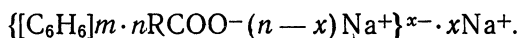
Опыт 10. Приготовление эмульсии бензола в воде. При взбалтывании бензола с водой образуется эмульсия, которая быстро расслаивается.

вается. Но если добавить в раствор мыло, то получается устойчивая эмульсия. Стабилизирующее действие мыла вызывается строением адсорбционных слоев на границе двух фаз.

Общую формулу мыла можно изобразить так: $R-COONa$, где R обозначает углеводородный радикал; $COONa$ — полярная группа, способная к электролитической диссоциации по схеме

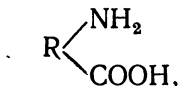


При встряхивании бензола с водой молекулы мыла адсорбируются на поверхности капелек бензола углеводородными радикалами R и к воде ориентируются группами $-COONa$. От группы $-COONa$ отделяется ион Na^+ , и капелька становится заряженной, что и обуславливает стабильность эмульсии. Строение мицеллы эмульсии бензола в воде можно изобразить схематически:

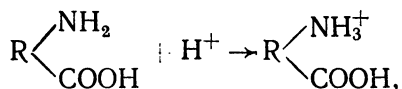


В цилиндр с притертой пробкой налейте ~ 50 мл воды и добавьте 10 мл бензола. Энергично перемешайте. Эмульсия не образуется — быстро наступает расслоение жидкости. После этого добавьте 10 мл 2%-ного спиртового раствора мыла и энергично взбалтывайте. Образуется эмульсия бензола. Убедитесь, что расслоения не происходит. Запишите в тетради определение понятия «эмульсия» и объяснение химизма действия стабилизатора.

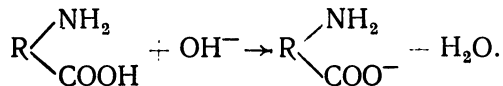
Опыт 11. Определение изоэлектрической точки казеина. Казеин представляет собой белок. Общую формулу молекулы белка можно записать так:



где R — радикал; NH_2 — аминогруппа, которая обладает основными свойствами, так как в кислой среде присоединяет ион водорода, образуя ион $-NH_3^+$; $-COOH$ — кислотная группа, которая диссоциирует на ион водорода H^+ и кислотный остаток $-COO^-$. В кислой среде коллоидная частица белка имеет положительный заряд:



а в щелочной среде — отрицательный заряд:



Изоэлектрическое состояние коллоидной частицы наступает тогда, когда она несет в себе одинаковое количество положительных ионов и отрицательных противоионов (суммарный заряд частицы $R \begin{cases} NH_3^+ \\ COO^- \end{cases}$ равен нулю); pH , при котором белок находится в изоэлектрическом состоянии, называют изоэлектрической точкой белка.

Для опыта необходимо иметь рН-метр, мерные колбы, пипетки для каждого раствора. Тщательно разотрите казеин в ступке до состояния пудры. В мерную колбу на 100 мл поместите 0,4 г казеина, прибавьте 10 мл 1 н. ацетата натрия и 70 мл воды. Колбу подогрейте до 70°C и при сильном встряхивании растворите казеин. Затем добавьте до метки воду. Раствор может быть слегка мутным, но не должен содержать хлопьев и осадка.

В 7 стаканов согласно их номерам (табл. 17) прилейте воды и уксусной кислоты в количествах, указанных в таблице. Затем в каждый стакан добавьте по 5 мл коллоидного раствора казеина и через 10 мин отметьте, в каких растворах произошла коагуляция.

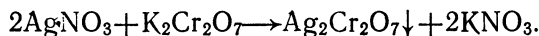
Таблица 17

№ стакана	1	2	3	4	5	6	7
H ₂ O, мл	41,9	43,8	47,5	40	35	5,0	37,0
CH ₃ COOH, мл	—	—	—	—	—	—	—
0,01 н.	3,1	—	—	—	—	—	—
0,1 н.	—	1,25	2,5	5	10	40	—
1,0 н.	—	—	—	—	—	—	8,0
Раствор казеина, мл	5	5	5	5	5	5	5
Наблюдения							
рН							

Запишите в табл. 17 в графе «Наблюдения»: «нет коагуляции», «помутнение», «осадок», «наибольший осадок». Произведите измерение рН всех растворов с помощью рН-метра со стеклянным электродом. Полученные результаты внесите в эту же таблицу, и сделайте вывод, какому рН соответствует изоэлектрическая точка казеина.

Опыт 12. Периодические реакции обмена в гелеобразных системах. Периодические реакции приводят к образованию периодических в пространстве структур. В природе периодические структуры встречаются в почвах, минералах, солевых отложениях и т. д. В минералогии такие структуры можно подразделить на несколько типов: агаты — кольцообразные ритмичные структуры, образующиеся при процессах диффузии в высыхающих гелях; малахиты — лучисто-периодические структуры; сталактиты — периодические натечные образования и др.

Вспомните, что бихромат серебра — это красного цвета, трудно растворимая соль и ее можно получить по реакции



Проведите эту реакцию в геле желатина, который приготовьте растворением при 70°C 4 г желатина в 100 мл воды (желатин перед растворением в течение часа набухает в воде). В раствор желатина добавьте 20 мл раствора, содержащего 0,12 г бихромата калия, и хорошо перемешайте желто-оранжевую смесь. Разлейте ее в пробирки до половины и оставьте до образования студня (геля).

В пробирку с гелем прилейте 2—3 мл 0,5 н. раствора азотнокислого серебра, закройте пробирку ватой, чтобы жидкость не испарялась, и наблюдайте за тем, что происходит в слое геля. Отмечайте изменения через каждый час. В конце занятия добавьте в пробирку еще 1—2 мл

азотнокислого серебра, закройте пробирку ватой и оставьте у лаборанта до следующего занятия. Объясните явление образования периодических осадков и их перемещения по слоям геля.

Вопросы и упражнения

1. Изобразите схему строения мицеллы гидрозоля трехсернистого мышьяка, если в растворе в избытке ионы HS^- , H^+ .
2. Начертите схему строения мицеллы сернокислого бария, полученного при смешении 1 л 0,0001 н. BaCl_2 с таким же объемом 0,001 н. H_2SO_4 .
3. Гидрозоль AgI получен смешиванием равных объемов 0,008 н. KI и 0,01 н. AgNO_3 . Какой из двух электролитов — MgSO_4 или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — будет иметь больший порог коагуляции для данного гидрозоля?
4. Пороги коагуляции электролитов для некоторого гидрозоля равны: $C_{\text{NaNO}_3} = 300$ ммоль/л; $C_{\text{MgCl}_2} = 25$ ммоль/л; $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 295$ ммоль/л; $C_{\text{AlCl}_3} = 0,5$ ммоль/л. Какой заряд несут частицы золя?
5. Чтобы вызвать коагуляцию гидрозоля гидроксида железа, к 10 мл золя было добавлено в первом случае 1,05 мл 1н. раствора KCl , во втором — 6,25 мл 0,01 н. Na_2SO_4 , в третьем — 3,7 мл 0,001 н. Na_3PO_4 . Определите знак заряда золя и вычислите порог коагуляции каждого электролита.
6. Напишите уравнения реакций, выражающие процессы, происходящие при получении золя гидроксида железа методом гидролиза. Изобразите строение мицеллы данного золя.
7. Что такое диализ? Почему при длительном диализе происходит разрушение золя?
8. В каких случаях при добавлении электролитов происходит коагуляция и в каких — пептизация?
9. Дайте определения основным понятиям: золь, гель, суспензия, эмульсия, лиофильная и лиофобная коллоидные системы.
10. Перечислите все лиофильные и лиофобные коллоидные растворы, рассмотренные в опытах.

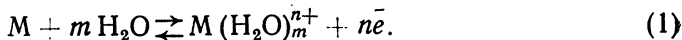
Задание 15

Основы электрохимии

Электрохимия — область химии, изучающая процессы, которые либо сопровождаются возникновением электрического тока, либо вызваны электрическим током.

Иллюстрацией сказанному служат явления, наблюдающиеся при изучении свойств металлов. Например, рассмотрим процессы, протекающие при погружении пластинки металла в сосуд с водой. При погружении металла в воду ионы его поверхностного слоя под действием полярных молекул воды отрываются и в гидратированном состоянии переходят в раствор, который при этом заряжается положительно (рис. 92,а). Такое «растворение» приводит к тому, что в самом металле появляется избыток свободных электронов и пластинка заряжается отрицательно. По мере перехода ионов металла в водную среду увеличивается как отрицательный заряд металла, так и положительный заряд раствора, при этом все чаще и чаще ионы металла притягиваются обратно на металлическую пластинку.

Накопление ионов металла в растворе начинает тормозить дальнейшее растворение металла. В результате устанавливается подвижное равновесие, которое можно представить в виде уравнения



При этом концентрация ионов металла обуславливается природой металла. Обычно концентрация ионов металла в растворе очень мала.

Если в водную среду дополнительно ввести некоторое количество ионов металла M^{n+} в виде какой-либо растворимой соли, то равновесие (1) сместится влево, что приведет к уменьшению избытка электронов на пластинке металла. При значительном увеличении концентрации смещение равновесия (1) может привести к тому, что пластинка зарядится положительно, а окружающий раствор — отрицательно (рис. 92, б). Равновесие (1) может быть смещено и вправо, если с пластинки металла удалить электроны.

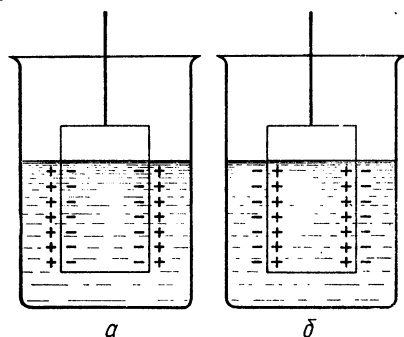


Рис. 92. Двойной электрический слой

Следовательно, при погружении металла в воду или в раствор, содержащий ионы данного металла, на поверхности раздела металл — раствор создается некоторая разность потенциалов, которую принято называть электродным потенциалом металла E_M , вызванным образованием двойного электрического слоя. Величина электродного потенциала зависит от свойств металла, концентрации ионов данного металла в растворе и от температуры. Эта зависимость при равновесии выражается формулой Нернста

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (2)$$

где E_M — электродный потенциал металла; a — активность ионов металла; E_M^0 — стандартный электродный потенциал; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/град·моль; T — температура по абсолютной шкале; n — валентность металла; F — константа Фарадея, равная 96 494 Кл.

Как известно, для разбавленных растворов активность с достаточным приближением может быть заменена концентрацией. Так, в уравнении Нернста вместо выражения $\ln a$ можно взять $\ln C$, где C — концентрация электролита в моль/л.

Подставив в формулу (2) числовые значения R и F и заменив натуральный логарифм десятичным, получим для комнатной температуры (20°C или 293,2 К)

$$E_M = E_M^0 + \frac{0,058}{n} \lg C. \quad (3)$$

Стандартные электродные потенциалы. Электрохимические процессы относятся к окислительно-восстановительным. В настоящем задании они рассматриваются на примере процессов, протекающих в гальванических элементах, а также при электролизе и коррозии металлов.

В окислительно-восстановительных реакциях электроны непосредственно переходят от восстановителя к окислителю. Если же процессы окисления и восстановления пространственно разделить, а электроны направить по металлическому проводнику, то такая система будет представлять собой гальванический элемент.

Гальванический элемент — это устройство, в котором на основе окислительно-восстановительной реакции получают электрический ток,

т. е. химическая энергия реакции превращается в энергию электрического тока.

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов.

Если пластинка металла опущена в раствор его соли, содержащей 1 г-ион в 1 л (точнее, активность ионов которого $a=1$), то электродный потенциал — величина постоянная при данной температуре и называется он стандартным электродным потенциалом.

Потенциал отдельного электрода определить нельзя, его измеряют относительно другого электрода. Чаще всего для этой цели применяют стандартный водородный электрод (рис. 93). Он представляет собой платиновую пластинку 1, покрытую тонким слоем рыхлой пористой платины и помещенную в 2 н. водный раствор серной кислоты. Через раствор пропускают химически чистый водород под атмосферным давлением по трубке 2. Стекланный сосуд 3 имеет боковое ответвление 4, также заполненное 2 н. раствором серной кислоты, служащее для присоединения водородного электрода к исследуемому электроду через электролитический ключ.

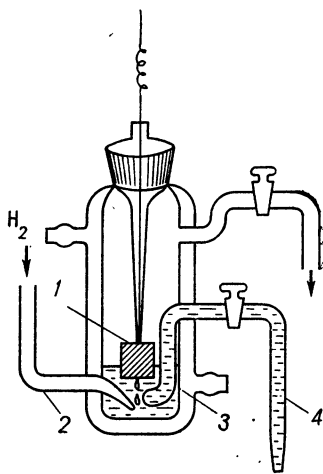
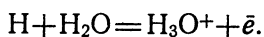
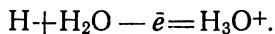


Рис. 93. Нормальный водородный электрод

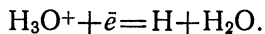
Возникновение электродного потенциала водородного электрода можно представить следующим образом. При насыщении платиновой пластинки водородом молекулы последнего распадаются на атомы, которые адсорбируются на поверхности пластинки. При этом устанавливается равновесие



Когда водородный электрод соединяется с электродом, окисляющимся труднее водорода, на нем протекает процесс



При соединении водородного электрода с электродом, окисляющимся легче водорода, на нем протекает процесс разряда ионов гидроксония



Величину потенциала водородного электрода условно принимают за нуль (при всех значениях температур).

Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли, содержащей 1 г-ион в 1 л (точнее, с активностью ионов $a=1$), соединить электролитическим ключом со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент, электродвижущую силу которого легко измерить. Она и будет величиной стандартного электродного потенциала при температуре измерения (так как стандартный потенциал водородного электрода условно принят равным нулю). Стандартный электродный потенциал будем обозначать буквой E^0 .

Вместе с тем можно измерить потенциал электрода и по отношению к другим стандартным электродам. Такими электродами сравнения могут быть каломельный, хингидронный и другие электроды.

В настоящей работе в качестве электрода сравнения удобнее использовать хлорсеребряный электрод (рис. 94), который готовится следующим образом: в сосудик 1 наливают 4 мл 1 н. раствора KCl, добавляют несколько капель азотнокислого серебра, погружают в него серебряный электрод 2, закрывают герметично пробкой 3, быстро и энергично встряхивают. При этом необходимо обращать внимание на то, чтобы носик сосудика был полностью заполнен электролитом.

Располагая металлы в порядке возрастания их E_M^0 , получают электрохимический ряд напряжений металлов: Li; Rb; K; Ba; Ca; Na; Mg; Al; Mn; Zn; Cr; Fe; Cd; Co; Ni; Sn; Pb; H; Sb; Bi; Cu; Hg; Ag; Pt; Au. Численные значения нормальных электродных потенциалов приводятся в приложении. Ряд напряжений применим только к водным растворам.

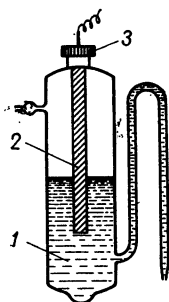


Рис. 94. Хлорсеребряный электрод

Опыт 1. Налейте в отдельные пробирки по 1 мл раствора солей: цинка, двухвалентных железа и олова, кадмия, свинца, меди и серебра. Опустите в эти пробирки одинаковые пластинки цинка, за исключением пробирки с раствором соли цинка. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

Аналогичным путем выполните опыт, опуская в растворы солей проволочку железа, пластинки свинца и меди во все пробирки, кроме тех, в которых содержится соответствующий металлу раствор соли. Из каких растворов железо, свинец и медь вытесняют металлы? Какие металлы могут вытеснить медь?

Запишите свои наблюдения в табл. 18, подставив плюс под ионами металлов в тех случаях, когда эти металлы вытеснились из их солей в свободном состоянии, и знак минус, когда вытеснения не происходило.

Таблица 18

Опускаемый металл	Ионы металла в растворе
	Zn^{2+} Fe^{2+} Cd^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+} Ag^{+}
Zn	
Fe	
Pb	
Cu	

Расположите исследованные металлы в ряд по убыванию их восстановительной способности, выпишите их нормальные электродные потенциалы. Соответствует ли экспериментальный ряд металлов их положению в ряду напряжений?

Ряд напряжений характеризует химическую активность металлов.

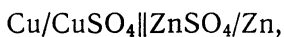
1. Чем левее в ряду напряжений находится металл, тем он химически активнее, обладает большей восстановительной способностью, легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов.

2. Каждый металл ряда напряжения вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей.

3. Все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, т. е. имеющие отрицательный стандартный потенциал, вытесняют газообразный водород из растворов, содержащих ионы водорода.

Чем дальше расположены друг от друга в ряду напряжений два данных металла, тем большую э.д.с. будут давать построенные из них гальванические элементы.

Гальванический элемент — это устройство, в котором электрический ток получается за счет химической реакции. Э.д.с. любого гальванического элемента можно вычислить по разности стандартных электродных потенциалов. Например, в медно-цинковом элементе, схема которого представляется следующим образом:



где Cu — положительный электрод; Zn — отрицательный электрод; э.д.с. будет равна разности величин нормальных потенциалов медного и цинкового полуэлементов:

$$\text{э.д.с.} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}. \quad (4)$$

Из приложения известно, что

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}; \quad E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}.$$

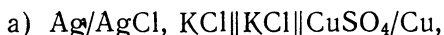
Тогда, подставив в (4) численные выражения, получим величину э.д.с. медно-цинкового элемента:

$$\text{э.д.с.} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}.$$

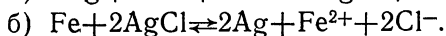
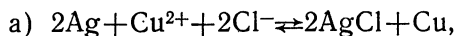
Величины электродных потенциалов меди и железа можно определить опытным путем.

Опыт 2. Получите у лаборанта 1 М растворы CuSO_4 , FeSO_4 , насыщенный раствор KCl , серебряный, медный и железный электроды, три стеклянных сосуда, химический стаканчик (20 мл), штатив, милливольтметр, проводник для контакта. Приготовьте по вышеописанной методике хлорсеребряный электрод. Заполните стеклянные сосуды (один — раствором сульфата меди, другой — раствором сульфата железа, опустив в них соответственно медный и железный электроды). Носик сосуда должен быть заполнен раствором. Почему?

Теперь составьте гальванические элементы по схеме и измерьте их э.д.с.:



В составленных гальванических элементах протекают химические процессы по схеме



Измерьте э.д.с. с помощью милливольтметра.

Значения электродных потенциалов меди и железа рассчитываются следующим путем:

а) э. д. с. элемента $= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}},$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \text{э. д. с.} + E_{\text{AgCl}/\text{Ag}};$$

б) э. д. с. элемента $= E_{\text{AgCl/Ag}} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$, следовательно,

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{AgCl/Ag}} - \text{э. д. с.}$$

Определив на опыте величину э.д.с. для случаев а) и б) и приняв величину электродного потенциала хлорсеребряного электрода равной $E_{\text{AgCl/Ag}} = +0,23 \text{ В}$, получите значения электродных потенциалов меди и железа. Сравните опытные данные со значениями величин нормальных электродных потенциалов для меди и железа (см. приложение). Вычислите ошибку эксперимента. Дайте объяснение.

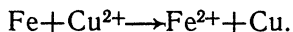
Опыт 3. Измерьте э.д.с. гальванического элемента, составленного из двух полуэлементов по схеме



С этой целью замените в опыте 2 хлорсеребряный электрод железным полуэлементом. Сравните опытные данные с теоретически вычисленной величиной э.д.с.:

$$\text{э. д. с.} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}.$$

В составленном гальваническом элементе протекает химическая реакция



На электроде из железа, который погружен в раствор соли, идет реакция окисления атомов железа в ионы (растворение железа):



Электроны поступают во внешнюю цепь, т. е. железо становится источником электронов и отрицательным полюсом (анод). В гальванических элементах отрицательный электрод называется анодом, положительный — катодом. В случае электролиза название электродов обратное: электрод, соединенный с отрицательным полюсом источника тока, называется катодом, а электрод, соединенный с положительным полюсом источника тока, — анодом.

На медном электроде, погруженном в раствор медного купороса, происходит восстановление ионов металла. Медь — положительный полюс элемента, принимает электроны от железного электрода:



Каждый электрод действует как восстановитель по отношению к электроду, потенциал которого является более отрицательным. Так, в опыте 2 железный электрод — восстановитель по отношению к хлорсеребряному электроду. В опыте 3 железный электрод — восстановитель по отношению к медному электроду. На границе металл—раствор, как было отмечено выше, получается электрическая энергия в результате химической реакции. И наоборот, можно осуществить химические процессы на электродах за счет электрической энергии.

Окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита, называется электролизом.

Прибор для электролиза (электролизер) представляет собой U-образный сосуд (ванну) с раствором электролита, в который погружено два электрода (рис. 95): один из них подключен к положительному

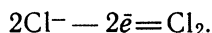
полюсу внешнего источника тока, а другой — к отрицательному. При электролизе концентрированного раствора хлористого натрия на аноде происходит окисление ионов хлора, а на катоде — восстановление ионов водорода.

При прохождении тока через раствор катионы Na^+ движутся к катоду, а хлорид-ионы Cl^- — к аноду.

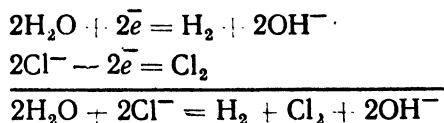
Для восстановления ионов Na^+ к катоду надо приложить потенциал, равный $-2,71$ В, а для восстановления молекул воды $-0,83$ В. (Вода как окислитель реагирует по уравнению $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Эта реакция протекает при катодном потенциале $-0,83$ В.) Поскольку восстановление молекул воды требует большей величины потенциала, то на катоде разряжаться будут молекулы воды, а не ионы натрия:



а на аноде будут окисляться хлорид-ионы:



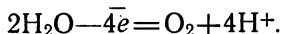
В итоге на катоде выделяется водород, на аноде — хлор, а в катодном пространстве накапливается NaOH . Общее уравнение электролиза водного раствора хлорида натрия получим, если сложим уравнения двух электродных процессов:



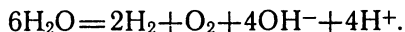
или в молекулярной форме:



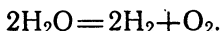
Подобным образом электролиз протекает в концентрированных растворах хлорида натрия. Если же раствор разбавленный (концентрация NaCl мала), то и на аноде вместо хлорид-ионов будут окисляться молекулы воды:



Суммируя уравнения катодного и анодного процессов, получим общее уравнение электролиза применительно к данному случаю:



При перемешивании H^+ и OH^- образуют воду. Поэтому окончательно уравнение будет иметь вид



Таким образом, электролиз разбавленного раствора NaCl сводится к разложению воды электрическим током. Количество хлорида натрия при этом остается неизменным, и он служит лишь электропроводящей средой.

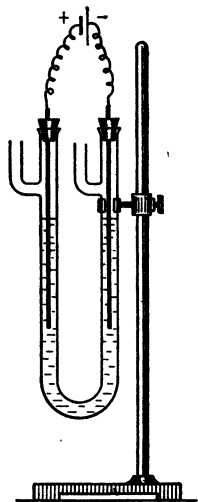
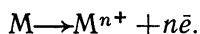


Рис. 95. Электролизер

На электродные процессы оказывают большое влияние природа электролита, материал электродов и плотность тока. Разряд ионов металла на катоде определяется рядом напряжений, т. е. стандартным электродным потенциалом. Чем отрицательнее величина потенциала, тем труднее ион разряжается. При электролизе водных растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов в первую очередь разряжаются ионы водорода.

Особенно большое влияние на течение процесса электролиза оказывает материал анода. Применяют растворимые аноды (медь, цинк, никель) и нерастворимые аноды (уголь, графит, платина и др.). Нерастворимые аноды (уголь, графит, платина, иридий) при электролизе сами не посылают электронов во внешнюю цепь, электроны посылаются за счет окисления анионов и молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и др.) при их достаточной концентрации окисляются довольно легко. Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды.

На растворимом аноде происходит не разряд анионов, а растворение металла, т. е. переход ионов металла (анода) в раствор:



Опыт 4. Налейте в электролизер раствор сульфата меди. Опустите в него графитовые электроды и пропустите через раствор электрический ток (24 В); опыт проводите несколько минут. Что наблюдается на катоде? Напишите уравнения катодного и анодного процессов. Какой газ выделяется на аноде? Поменяйте местами электроды в электролизере и снова пропускайте электрический ток. Что происходит с медью на аноде и какое вещество выделяется на катоде? Напишите уравнения процессов, протекающих при электролизе $CuSO_4$ с медным анодом. Явления электролиза используются для определения полюсов. Убедитесь в этом на опыте.

Опыт 5. Возьмите полоску фильтровальной бумаги, положите на предметное стекло, смочите ее раствором $NaCl$ и добавьте одну-две капли фенолфталеина. Концы проводов от медного и железного электродов гальванического элемента плотно приложите к смоченной фильтровальной бумажке на некотором расстоянии друг от друга. У какого полюса появилось красное окрашивание? Объясните химические процессы, протекающие у электродов, написав уравнения реакции.

Характерным свойством металлов является то, что они подвергаются коррозии. Это процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия с внешней средой.

Общепринято выделять две группы коррозионных процессов: химическую коррозию и электрохимическую коррозию. В первом случае подразумевается простое окисление металлов. Некоторые металлы при соприкосновении с кислородом воздуха покрываются защитной оксидной пленкой, которая препятствует дальнейшему проникновению к металлу как газов, так и жидкостей и замедляет процесс коррозии. В таком случае металл пассивируется, становится неактивным. Например, концентрированная кислота пассивирует хром, на его поверхности образуется защитная оксидная пленка и хром не реагирует с концентрированной азотной кислотой.

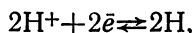
Иногда защитные пленки легко разрушаются ионами хлора. Так, если взять алюминиевую пластинку, на которой всегда имеется защит-

ная оксидная пленка, и опустить ее в раствор хлорной меди, то в результате разрушения этой пленки происходит быстрая коррозия алюминия с выделением водорода и вытеснением меди.

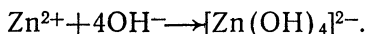
Опыт 6. Возьмите две алюминиевые пластинки размером $3 \times 1 \text{ см}^2$, опустите одну из них в пробирку с раствором хлорной меди, другую — в пробирку с раствором медного купороса. Напишите уравнения реакций происходящих процессов. Разрушает ли защитную пленку алюминиевой пластинки сульфат-ион?

Разрушение металлов имеет место при контакте разнородных металлов в присутствии воды или другого электролита. Такую коррозию называют электрохимической коррозией, так как в этом случае наряду с химическим процессом (отдача электронов) протекает и электрический процесс (перенос электронов от одного участка к другому).

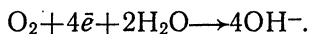
В качестве примера рассмотрим коррозию цинка в контакте с медью в присутствии влаги. В этом случае возникает гальванический элемент. Более активный металл (цинк) окисляется, отдавая электроны атомам меди, а сам переходит в виде катиона в раствор. Ионы водорода, концентрация которых увеличивается за счет растворения углекислоты в воде, разряжаются (восстанавливаются) на меди:



гидроксил-ионы соединяются с перешедшими в раствор ионами цинка:



Электрохимическую коррозию вызывают главным образом загрязнения, примеси, содержащиеся в металле, или неоднородность его поверхности. Согласно теории электрохимической коррозии в этих случаях при соприкосновении металла с электролитом (электролитом может быть влага, адсорбируемая из воздуха) на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. Анодами являются частицы металла, катодами — загрязнения, примеси и вообще участки металла, имеющие более положительный потенциал. На катоде выделяется водород, а анод растворяется. На катоде вместо разряда ионов водорода может протекать процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите:



Это так называемая кислородная деполяризация катода. В кислой среде обычно выделяется водород, в нейтральной среде происходит кислородная деполяризация катода и водород не выделяется.

Таким образом, при электрохимической коррозии поток электронов направлен от более активного к менее активному металлу и более активный металл корродирует. Скорость коррозии будет тем больше, чем дальше отстоят друг от друга в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. На скорость коррозии влияет и электролит.

Опыт 7. Возьмите две железные проволоочки, хорошо очищенные наждаком. Одной проволоочкой плотно обмотайте небольшую цинковую пластинку, другой — оловянную фольгу. Опустите пластинки в две пробирки, заполненные наполовину дистиллированной водой, туда же добавьте 2 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и 2—3 капли раствора гексациано-III феррата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Через некоторое время в одной из пробирок наблюдается синее окрашивание. Объясните появление

ионов Fe^{2+} в растворе. Почему в растворе с парой железо—цинк синее окрашивание не появляется? Какой металл будет разрушаться первым в процессе коррозии в следующих парах: алюминий—медь, медь—никель, железо—никель?

Убытки, причиняемые коррозией металлов народному хозяйству, огромны. Способы борьбы с коррозией разнообразны. Наиболее простой из них — защита поверхности металла от непосредственного соприкосновения с окружающей средой; с этой целью покрывают поверхности металла слоем масляной краски, эмали или тонким слоем другого металла.

Снизить скорость коррозионного разрушения различных металлических материалов удастся благодаря действию ингибиторов. Ингибиторы — это вещества, тормозящие химические процессы. Действие ингибиторов можно наблюдать на следующем опыте.

Опыт 8. а. Соберите прибор по рис. 80. Для этого получите у лаборанта бюретку на 50 мл 1, пробирку Оствальда, 2, уравнильный сосуд 3, зажим 4. Затем наполните уравнильный сосуд и бюретку водой, вытесняя воздух из бюретки через пробирку 5. Бюретку закрепите на штативе так, чтобы деления бюретки во время отсчета были на уровне глаз наблюдателя, отсчеты уровня жидкости делайте по нижнему краю мениска. Кусочек цинка поместите в одно из колен пробирки Оствальда, в другое колено налейте 4—5 мл 2 н. раствора серной кислоты. Затем пробирку и бюретку плотно закройте пробками.

Прежде чем проводить опыт, прибор проверьте на герметичность. Для этого уравнильный сосуд опустите вниз на 20—25 см. Если прибор герметичен, то уровень воды в бюретке несколько снизится и останется постоянным. Работайте только с герметичным прибором! Убедившись, что прибор герметичен, приведите давление внутри прибора к атмосферному, для этого сравняйте уровни в бюретке и в уравнильном сосуде. Зафиксируйте нуль отсчета. Затем пробирку Оствальда поверните таким образом, чтобы кислота перелилась в колено пробирки с цинком. Водород, выделяющийся в результате взаимодействия цинка с серной кислотой, вытесняет из бюретки воду. Уравнильный сосуд при этом опускайте, и во время опыта старайтесь держать воду в нем и бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора было все время близким к атмосферному. Положение мениска в бюретке фиксируется через каждую минуту. Опыт проводится 10 мин. Результаты опыта оформите графически в координатах объем водорода — время.

б. Аналогично предыдущему опыту проведите измерения скорости выделения водорода при добавлении 2 мл 1%-ного раствора уротропина к раствору серной кислоты, вновь налитой в реакционный сосуд. Результаты оформите графически, как и в опыте 8, а. Сделайте вывод о влиянии ингибитора на скорость коррозии цинка.

Вопросы

1. Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде при электролизе водного раствора: 1) хлористого никеля; 2) хлорной платины.

2. Какой металл в паре Fe/Ni будет растворяться в разбавленном растворе уксусной кислоты? На каком металле выделяется водород?

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}; \quad E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}.$$

3. Почему алюминий нельзя клепать медными заклепками?

4. Составить схему атмосферной коррозии алюминия в контакте с медью:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}; \quad E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}.$$

5. В контакте с цинком или железом коррозия магния будет проходить сильнее? Дать схему процесса коррозии:

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ В}; \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}; \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}.$$

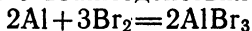
Задание 16

Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными реакциями называют такие реакции, в которых происходит передача всех или части валентных электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим атомам, молекулам или ионам, что вызывает изменение степени окисления.

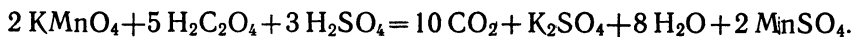
При окислительно-восстановительных реакциях происходят одновременно два процесса — окисление и восстановление. Процесс восстановления связан с присоединением электронов отдельными атомами или группой атомов; процесс окисления — с отдачей электронов отдельными атомами или группой атомов. Атомы, молекулы или ионы, которые присоединяют электроны, называются окислителями, а атомы, молекулы или ионы, которые отдают электроны, называются восстановителями. При окислительно-восстановительной реакции окислитель восстанавливается, восстановитель окисляется.

Так как отдача электронов атомами окисляющего вещества всегда сопровождается одновременным их присоединением к атомам восстанавливающегося вещества, то реакция окисления неотделима от реакции восстановления и каждая из них составляет одну из двух неразрывно связанных сторон единого процесса окисления-восстановления. Так, например, в результате взаимодействия алюминия с бромом



происходит окисление алюминия, при этом алюминий отдает электроны и является восстановителем, бром присоединяет электроны и является окислителем.

Однако встречаются такие окислительно-восстановительные процессы, которые трудно объяснить в рамках классических представлений о валентности. Так, например, в присутствии серной кислоты перманганат калия окисляет щавелевую кислоту до углекислого газа, при этом сам восстанавливается до Mn^{2+} . Реакция протекает по уравнению



Валентность углерода в молекулах щавелевой кислоты и углекислого газа равна 4. Однако состояние атомов углерода в этих двух соединениях различное.

Состояние атома характеризуется степенью окисления. Под степенью окисления атома понимают кажущийся заряд атома, возникающий в результате отдачи или присоединения электронов в ионных соединениях или за счет притягивания или оттягивания электронных пар от одного атома к другому в полярных соединениях. Другими словами, степень окисления — это тот условный заряд атома, который вычисляют, предполагая, что молекула состоит только из ионов. Степень

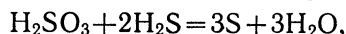
окисления атома углерода щавелевой кислоты в молекуле $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равна +3, а в молекуле углекислого газа +4.

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными реакциями. Процесс окисления сопровождается увеличением степени окисления, процесс восстановления — уменьшением степени окисления. Окислитель уменьшает свою степень окисления в процессе реакции; восстановитель увеличивает свою степень окисления в процессе реакции.

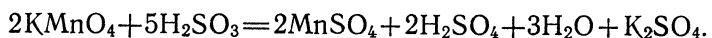
Типичными окислителями являются кислород, галогены, хлорная и бромная вода, кислородные кислоты хлора и брома и их соли, дихромовокислый калий, надсернический аммоний, бертолетова соль, азотная кислота и ее соли, царская водка, соли трехвалентного железа и все те вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в высших степенях окисления, способные только понижать свою степень окисления.

Типичными восстановителями являются металлы (железо, цинк, алюминий и др.), а также водород, сероводород, йодоводородная кислота и ее соли, соляная кислота, соли двухвалентного железа и все те вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в низшей степени окисления и, следовательно, способные только повышать свою степень окисления.

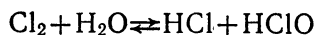
Вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в промежуточных степенях окисления и, следовательно, способные как повышать, так и понижать свою степень окисления, могут выполнять роль или окислителя, или восстановителя в зависимости от другого компонента реакции. Так, например, при взаимодействии сернистой кислоты с сероводородом первая выступает в роли окислителя:



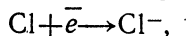
а в реакции с перманганатом калия сернистая кислота играет роль восстановителя:



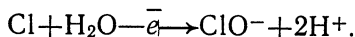
Встречаются реакции, при протекании которых атомы одного и того же элемента различно изменяют свою степень окисления. Так, в случае гидролиза хлора



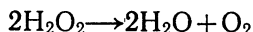
один атом хлора молекулы хлора играет роль окислителя:



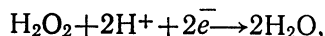
другой — роль восстановителя:



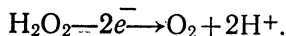
При разложении пероксида водорода



одна молекула пероксида водорода играет роль окислителя:

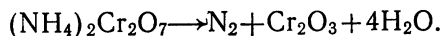


другая — роль восстановителя:



Такие реакции называются реакциями самоокисления-самовосстановления или реакциями диспропорционирования.

При реакции разложения бихромата аммония атомы азота окисляются за счет атомов хрома:



Такие реакции называются реакциями внутримолекулярного самоокисления-самовосстановления.

Окислитель и восстановитель реагируют между собой в отношении их окислительно-восстановительных эквивалентов. Эквивалентом окислителя называется такое массовое количество окислителя, которое отвечает одному присоединенному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Чтобы определить эквивалент окислителя, надо молекулярную массу его разделить на число электронов, присоединенных одной молекулой окислителя. Эквивалентом восстановителя называется такое массовое количество восстановителя, которое отвечает одному отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Для определения эквивалента восстановителя надо молекулярную массу его разделить на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

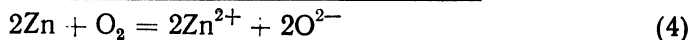
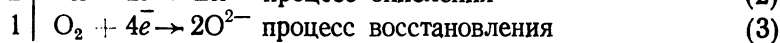
Окисление и восстановление выражают электронными уравнениями, в которых указывается изменение степени окисления восстановителя и окислителя, а также количество электронов, принятых окислителем и отданных восстановителем.

Рассмотрим реакцию взаимодействия цинка с кислородом:



Исходные вещества (цинк и кислород) электронейтральны. Атом цинка, отдавая 2 электрона атому кислорода, становится положительно двухзарядным — Zn^{2+} . Атом кислорода, принимая два электрона, превращается в отрицательно заряженный ион — O^{2-} .

Процесс изменения степени окисления этих элементов может быть изображен электронными уравнениями (2, 3, 4), в левой и правой части которых должно соблюдаться равенство числа атомов каждого элемента и электрических зарядов по величине и знаку:



Слева от написанных уравнений (2) и (3) следует поставить коэффициенты, которые должны уравнивать число отданных восстановителем и присоединенных окислителем электронов, затем написать суммарное электронное уравнение (4). Поэтому справедливо уравнение (1).

Пользуясь электронными уравнениями, можно легко расставить коэффициенты в уравнениях многих сложных окислительно-восстановительных реакций. Обычно метод подбора коэффициентов при помощи электронных уравнений применяется для определения коэффициентов в реакциях, протекающих в отсутствие воды.

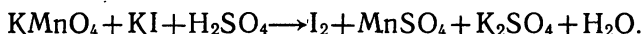
При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, целесообразно использовать электронно-ионный метод.

Электронно-ионный метод — формальная схема процессов окисления-восстановления, не отражающая механизма этих процессов. Однако следует заметить, что он базируется на реальной основе — на значении начальных веществ и конечных продуктов реакции.

Чтобы определить коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, следует составить вспомогательные электронно-ионные уравнения, в которых надо показать переход электронов от одних ионов и атомов к другим и учесть характер среды (щелочная, кислотная, нейтральная), в которой протекает та или иная реакция. Для уравнивания числа атомов кислорода и водорода, входящих в состав окисляемых и восстанавливаемых ионов и молекул, следует вводить в электронно-ионные уравнения молекулы воды и ионы водорода, если реакция протекает в кислой среде, и молекулы воды и ионы гидроксила, если реакция протекает в щелочной среде.

При применении электронно-ионного метода для подбора коэффициентов окислительно-восстановительных реакций следует соблюдать определенную последовательность рассуждений. Разберем это на примере окисления йодистого калия водным раствором марганцовокислого калия в кислой среде. Прежде всего надо:

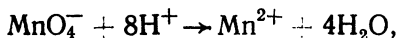
1. Составить схему химической реакции (написать формулы исходных веществ и продуктов реакции)



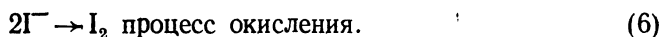
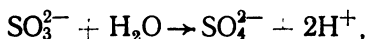
2. Определить окислитель и восстановитель, а также продукт восстановления окислителя (его восстановленную форму) и продукт окисления восстановителя (его окисленную форму).

В приведенной реакции окислитель MnO_4^- переходит в ион Mn^{2+} , а восстановитель 2I^- в I_2 .

3. Сопоставить уравнения процесса восстановления иона-окислителя MnO_4^- и процесса окисления иона-восстановителя I^- , учтя изменение кислородного состава ионов. В подобных случаях следует использовать формальное правило, заключающееся в том, что если кислородный ион переходит в бескислородный $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, то избыточные атомы кислорода иона-окислителя связываются в воду:



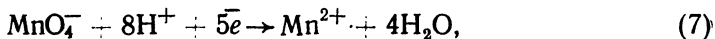
и наоборот; если бескислородный или малоокислородный ион восстановителя переходит в кислородный или более кислородный (например, $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$), то недостающие атомы кислорода берутся из воды:



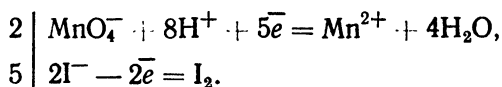
4. Учесть закон электронейтральности, т. е. приравнять число зарядов продуктов реакции числу зарядов исходных веществ (подсчет зарядов обязательно начинать с продуктов реакции).

В уравнении (5) сумма зарядов продуктов реакции равна 2, такому же количеству должна быть равна и сумма зарядов исходных ве-

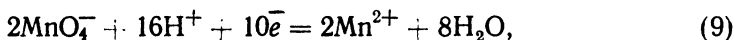
ществ. Это и будет в том случае, если в уравнение (5) слева прибавить $5\bar{e}$. По этой же причине в уравнении (6) слева следует вычесть $2\bar{e}$:



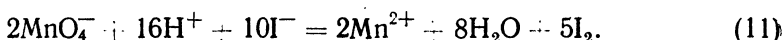
5. Далее следует учесть, что число электронов, принятых окислителем MnO_4^- , должно быть равно числу электронов, отданных восстановителем 2I^- . Для этого левую и правую части уравнения (7) умножим на коэффициент 2, а левую и правую части уравнения (8) умножим на коэффициент 5:



После умножения уравнений на соответствующие коэффициенты получим



6. Так как процесс, выраженный уравнением (9), возможен только в том случае, если имеет место процесс (10), то следует сложить оба уравнения:



Полученное суммарное уравнение (11) носит название ионного уравнения данной окислительно-восстановительной реакции.

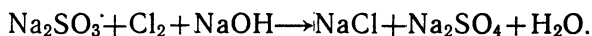
7. Наконец, исходя из взятых веществ и руководствуясь уравнением (11), определяем ионы, не подвергшиеся изменению в процессе реакции (12K^+ и 8SO_4^{2-}), и из совокупности всех ионов (подвергшихся и не подвергшихся изменению до и после реакции) составляем молекулярное уравнение



Когда написаны все коэффициенты, необходимо еще раз проверить, одинаковое ли количество атомов всех элементов находится в левой и правой частях уравнения (12).

Теперь разберем пример реакции окисления сернистоокислого натрия хлором в щелочной среде. Рассуждаем, как и в предыдущем примере. Прежде всего надо проделать следующее:

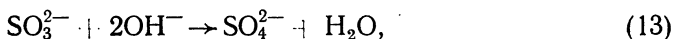
1. Составить схему химической реакции (написать формулы исходных веществ и продуктов реакции)



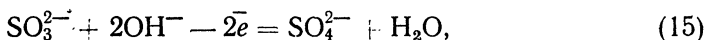
2. Определить окислитель и восстановитель и их продукты реакции. В нашем случае SO_3^{2-} окисляется в SO_4^{2-} , хлор восстанавливается до хлор-иона.

3. Составить электронно-ионные уравнения процессов восстановления и окисления отдельно. В этом случае недостающие атомы кислорода поступают из гидроксил-ионов. Освобождающиеся ионы водо-

рода взаимодействуют с гидроксил-ионами среды, образуя молекулы воды:

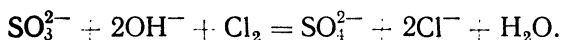


4. Учесть закон электронейтральности

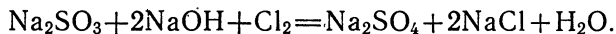


5. Число электронов, принятых окислителем, должно равняться числу электронов, отданных восстановителем. В данном случае 2 электрона отдано восстановителем, и 2 электрона присоединено окислителем ((15), (16)).

6. Так как процессы, выраженные уравнениями (15) и (16), взаимосвязаны, то необходимо написать суммарное уравнение. Сложив эти уравнения, получим полное ионное уравнение



7. Определить ионы, не подвергавшиеся изменению, и составить уравнение в молекулярном виде:



В данной реакции роль восстановителя играет сульфит-ион, роль окислителя — молекула хлора.

Окислительная и восстановительная способность у различных окислителей и восстановителей выражена различно. Один окислитель легко окисляет какое-нибудь химическое вещество, другой провести такое окисление не может. Неодинаковая химическая активность различных окислителей и восстановителей связана с неодинаковым их стремлением к присоединению или к отдаче электронов. Чем больше у данного атома стремление к приобретению электронов (сродство к электрону), тем ярче выражены его окислительные свойства. Количественной характеристикой этого стремления служит стандартный восстановительный (окислительно-восстановительный) потенциал.

Стандартным восстановительным потенциалом называют скачок потенциала на границе электрод — раствор при концентрации окисленной и восстановленной форм, равной единице. Стандартный восстановительный потенциал характеризует относительные способности данного окислителя к присоединению электронов, а восстановителя — к их отдаче: чем больше стандартный восстановительный потенциал, тем сильнее данное вещество как окислитель и слабее как восстановитель.

В окислительно-восстановительных реакциях окислителем является то вещество, для которого больше восстановительный потенциал. Восстановителем является то вещество, для которого меньше восстановительный потенциал.

Величина равновесного восстановительного потенциала определяется уравнением Нернста:

$$E_{\text{восст/окисл}} = E_{\text{восст/окисл}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{восст}}}{a_{\text{окисл}}},$$

где $E_{\text{восст/окисл}}$ — восстановительный потенциал системы электрод — раствор; $E_{\text{восст/окисл}}^0$ — восстановительный потенциал системы электрод — раствор; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314; T — температура в К; F — число Фарадея; $a_{\text{восст}}$ — активность восстановленной формы соединения; $a_{\text{окисл}}$ — активность окисленной формы соединения.

Если в формулу Нернста подставить значения констант и перевести натуральные логарифмы в десятичные, то уравнение принимает вид

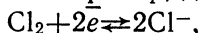
$$E_{\text{восст/окисл}} = E_{\text{восст/окисл}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{восст}}}{a_{\text{окисл}}}.$$

Как известно, для разбавленных растворов активности с достаточным приближением могут быть заменены концентрациями, и уравнение Нернста запишется так:

$$E_{\text{восст/окисл}} = E_{\text{восст/окисл}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{восст.}]}{[\text{окисл.}]}$$

Если же коэффициенты окисленной и восстановленной форм данной пары не равны единице, то они должны входить в уравнение Нернста в качестве показателей степени.

Например, для пары $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$, участвующей в процессе

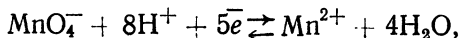


оно будет иметь вид

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}_2]}.$$

Для сложных ионов, претерпевающих изменение в составе, восстановительные потенциалы зависят от pH раствора.

Например, для пары $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, участвующей в процессе

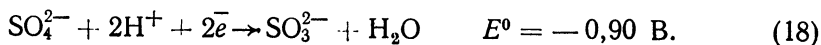


уравнение Нернста будет иметь вид

$$E = E^0 - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}.$$

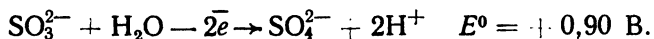
Зная величину восстановительного потенциала реагирующих систем, можно определить возможность протекания окислительно-восстановительной реакции и ее направление, которое определяется направлением самопроизвольного перехода электронов с электрода, где их концентрация выше, на электрод, где их концентрация ниже.

Рассмотрим это на примере:



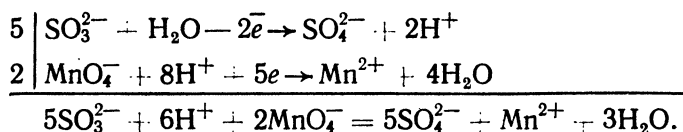
Концентрация электронов выше на электроде, находящемся в растворе сульфита натрия, поэтому на этом электроде при замкнутой цепи процесс идет в сторону той реакции, которая освобождает (отдает) электроны, т. е. электродную реакцию (18), характеризующуюся меньшим

восстановительным потенциалом надо переписать в обратном направлении, при этом знак потенциала изменяется на обратный. Тогда уравнение (18) записывается так:



В то же время электродная реакция (18) протекает в том направлении, как она и записана, поскольку на этом электроде должно происходить присоединение электронов, т. е. должно происходить поглощение (присоединение) электронов (ионами MnO_4^- , которые выделяются ионами SO_3^{2-}).

Суммируя одну самопроизвольно протекающую реакцию (17) и другую (18), протекающую под действием первой (17), получаем общее уравнение реакции, самопроизвольно протекающей в гальваническом элементе:



Таким образом, здесь роль окислителя играет ион перманганата, а сульфит-ион играет роль восстановителя.

Э. д. с. данного гальванического элемента равняется разности восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\text{э. д. с.} = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст.}}^0,$$

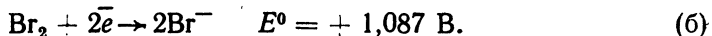
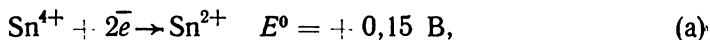
$$\text{э. д. с.} = +1,51 \text{ В} - 0,90 \text{ В} = 0,61 \text{ В.}$$

Положительное значение э. д. с. подтверждает возможность протекания реакции в целом. Другими словами, положительное значение э. д. с. свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции, при этом эта реакция сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала.

Поясним вышесказанное на следующем примере.

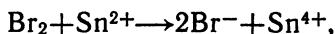
Можно ли действием брома на двухвалентное олово перевести его в четырехвалентное?

Из таблицы потенциалов (см. приложение) находим:



Таким образом, у брома восстановительный потенциал выше, чем у олова.

В прямом направлении возможна только реакция, отвечающая большей величине потенциала (а), а вторая (б) самопроизвольно возможна только в обратном направлении, поскольку из этих двух реакций у второй (б) потенциал ниже (меньше), тогда суммарный процесс взаимодействия нужно записать следующей схемой:



и э. д. с. данной системы равна

$$\text{э. д. с.} = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст.}}^0 = 1,087 \text{ В} - 0,15 \text{ В} = 0,937 \text{ В.}$$

Часто возникает потребность определить, возможно ли взаимодействие каких-либо двух веществ в водном растворе.

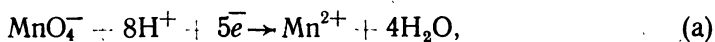
Разберем на следующих примерах:

1. Возможно ли взаимодействие ионов MnO_4^- и Fe^{3+} ? Прежде всего следует установить, можно ли вообще в этом случае писать уравнение реакции.

В самом деле, в ионе MnO_4^- марганец находится в своей высшей степени окисления и процесс может идти только в сторону ее уменьшения; в этом случае ионы MnO_4^- должны принимать электроны. Ион Fe^{3+} не может быть превращен в устойчивый ион с большим зарядом, т. е. этот ион также может только принимать электроны.

Таким образом, реакция между ионами MnO_4^- и Fe^{3+} принципиально невозможна.

2. Возможно ли взаимодействие хлорид-иона с перманганат-ионом в кислой среде? Перманганат-ион в кислой среде переходит в ион Mn^{2+} . Составим электронно-ионное уравнение реакции:

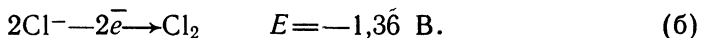


следовательно, MnO_4^- может играть роль окислителя. Для хлорид-иона возможна только реакция

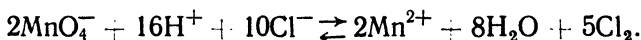


Итак, в одной реакции электроны принимаются, в другой — отдаются (выделяются), следовательно, окислительно-восстановительная реакция может быть написана.

Теперь установим направление реакции



Потенциал первой реакции (а) выше потенциала второй реакции (б), следовательно, самопроизвольно может протекать в прямом направлении реакция (а), а реакция (б) протекает слева на право. Суммарную реакцию можно представить следующей схемой:



э. д. с. данной окислительно-восстановительной реакции больше нуля:

$$\text{э. д. с.} = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0 = +1,51 \text{ В} + 1,36 \text{ В} = 2,87 \text{ В}.$$

Если э. д. с. реакции меньше нуля, то реакция в прямом направлении невозможна, она возможна в обратном направлении.

Абсолютное значение восстановительного потенциала экспериментально определить нельзя, его можно измерить только относительно какого-либо стандартного электрода.

Для экспериментального определения относительного значения восстановительного потенциала составляют гальванический элемент, в котором одним полуэлементом служит инертный электрод, погруженный в исследуемую окислительно-восстановительную смесь, другим — стандартный электрод сравнения. Последний может быть как водородным, так и каломельным, хлорсеребряным, хингидронным и др.

В настоящей работе для определения восстановительного потенциала используется прибор, который состоит из потенциометра и датчика величины э. д. с. (рис. 96). В качестве электрода сравнения применяют хлорсеребряный электрод.

Датчик величины э. д. с. — это комбинированный электрод, состоящий из платинового измерительного и хлорсеребряного сравнительного электрода. Электродом сравнения, как было сказано выше, является

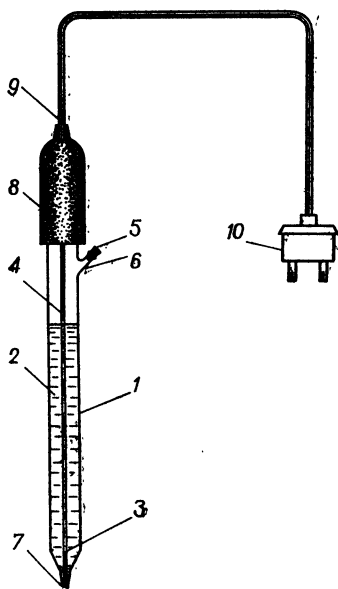


Рис. 96. Комбинированный платино-хлорсеребряный электрод

хлорсеребряный электрод. Он изготовлен следующим образом: стеклянный сосуд, на корпусе которого нанесена платиновая пленка, заполнен 0,1 н. раствором KCl 2 и сюда же добавлено несколько капель раствора $AgNO_3$, внутрь раствора погружена серебряная проволока 4. При этом на поверхности серебряной проволоки адсорбируется хлорид серебра, таким образом, получается полужелемент $Ag/AgCl$.

Для осуществления контакта хлорсеребряного электрода с платиновым электродом, т. е. с платиновой пленкой 1, в стеклянный сосуд снизу через отверстие 7 впаяна асбестовая нить 3, которая служит электролитическим ключом. Для доливки насыщенного раствора хлористого калия, вытекающего через электролитический ключ, на корпусе электрода имеется тубус с отверстием 6, которое при транспортировке и хранении закрывается резиновой пробкой 5. При измерениях необходимо эту пробку удалить и следить за тем, чтобы корпус электрода был заполнен раствором хлористого калия.

Уровень раствора хлорида в стеклянном сосуде должен быть выше уровня исследуемого раствора. При необходимости следует доливать раствор хлорида калия. Герметизация верхней части комбинированного электрода осуществляется резиновой пробкой. На комбинированном платиновом электроде закреплен колпачок 8, через отверстие которого проходит соединительный шнур 9, одна жила которого припаяна к контакту электрода сравнения, а другая с помощью токопроводящего контакта соединена с платиновой пленкой. Соединительный шнур заканчивается вилкой 10 для подсоединения к измерительной части прибора.

Прибор для измерения э. д. с. готов к работе, однако прежде чем приступить к измерению э. д. с., необходимо ознакомиться с правилами обращения с прибором.

При измерении стандартного восстановительного потенциала следует проверить правильность показаний прибора. С этой целью приготовьте контрольный раствор, содержащий в 1 л объема 3,6 г $K_4[Fe(CN)_6]$ и 13,6 г $K_3[Fe(CN)_6]$, налейте 20 мл этого раствора в химический стакан, погрузите туда комбинированный платиновый

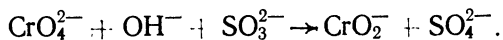
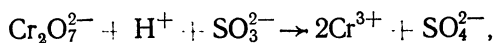
электрод и подключите его к прибору. Если электрод работает нормально, то э. д. с. составленной цепи

$\text{Pt(контрольный раствор)} \parallel \text{KCl} \parallel \text{KCl, AgCl/Ag}$
должна быть равной при 25°C 272 ± 10 мВ.

Потенциал хлорсеребряного электрода сравнения, измеренный по отношению к водородному электроду (H^+/H), равен $+0,29$ В в 0,1 н. растворах KCl и HCl , а в 1 н. растворах тех же веществ — равен 0,222 В.

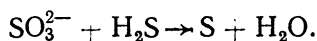
Опыт 1. Налейте в 3 пробирки по 3—4 капли водного раствора марганцовокислого калия, добавьте в одну из них 3—4 капли 2 н. раствора серной кислоты, в другую — 3—4 капли 2 н. раствора щелочи, в третью — 3—4 капли воды; затем во все пробирки прибавьте по 3—4 капли раствора сульфита натрия, отметьте цвет раствора, объясните наблюдаемые явления, запишите уравнения реакций, используя электронно-ионный метод. С помощью таблицы восстановительных потенциалов (см. приложение) объясните направление реакций в опыте.

Опыт 2. Налейте в две пробирки по 3—4 капли раствора бихромата калия, добавьте в одну из пробирок 3—4 капли 2 н. раствора серной кислоты, в другую — 3—4 капли 2 н. раствора щелочи. Обратите внимание на изменение цвета раствора во второй пробирке. Добавьте во все пробирки сульфит натрия. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций, используя следующие схемы:



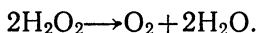
Вычислите эквивалент окислителя и восстановителя. Объясните, используя величины восстановительных потенциалов, почему ион CrO_4^{2-} в данном опыте превращается в CrO_2^- .

Опыт 3. Налейте в пробирку 1 мл раствора серодовородной воды, добавьте 1 мл сульфита натрия. Что наблюдается? Напишите уравнения реакции, используя электронно-ионную схему процесса:



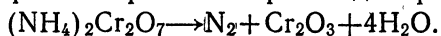
Дайте обоснованный ответ, почему реакция в данном опыте невозможна справа налево.

Опыт 4. Налейте в пробирку 1 мл пероксида водорода, опустите пробирку в горячую воду. Протекает реакция разложения пероксида водорода по уравнению



Напишите отдельно уравнения процессов окисления и восстановления. Объясните направление процесса, используя таблицу нормальных восстановительных потенциалов.

Опыт 5. Закрепите в штативе над листом бумаги стеклянную воронку, обернув ее снизу асбестом, насыпьте в нее 5 г бихромата аммония и слегка подогрейте горелкой. Происходит реакция разложения



пар

Напишите отдельно уравнения процессов окисления и восстановления, пользуясь методом электронного баланса.

Опыт 6. В данном опыте требуется определить восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Чтобы определить опытным путем потенциал окислительно-восстановительной системы, надо составить соответствующую гальваническую цепь. Она такова:



Определив по прибору э. д. с. этого гальванического элемента, можно рассчитать потенциал системы Fe^{2+}/Fe^{3+} , принимая потенциал хлорсеребряного электрода равным 290 мВ. Итак, э. д. с. данной цепи выразится так:

$$\text{э. д. с.} = E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} - E_{Ag/AgCl}. \quad (19)$$

Тогда восстановительный потенциал системы пары Fe^{2+}/Fe^{3+} будет

$$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = \text{э. д. с.} + E_{Ag/AgCl}. \quad (20)$$

Для опыта возьмите химический стакан емкостью 100 мл, налейте в него раствор, содержащий по 10 мл 1 М растворов $FeCl_3$ и $FeSO_4$, погрузите комбинированный электрод, присоедините электрод к прибору и отсчитайте показание э. д. с. Рассчитайте величину окислительно-восстановительного потенциала системы Fe^{3+}/Fe^{2+} , используя уравнения (19) и (20), и сравните полученную величину с литературными данными (см. приложение).

Опыт 7. Определите окислительно-восстановительный потенциал системы Sn^{4+}/Sn^{2+} , используя тот же прибор. Соберите электрохимическую цепь



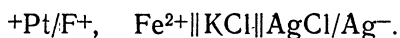
Возьмите химический стаканчик, налейте в него раствор, содержащий по 10 мл 1 М растворов $SnCl_4$ и $SnCl_2$, погрузите в раствор электрод, присоедините его к прибору и отсчитайте показание э. д. с.

Вычислите величину окислительно-восстановительного потенциала пары Sn^{4+}/Sn^{2+} и сравните полученную величину с величиной, взятой из приложения. Расчет проведите по уравнениям (19) и (20). Величина окислительно-восстановительного потенциала согласно уравнению Нернста зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм изучаемой системы. Убедитесь в этом на опыте.

Опыт 8. Приготовьте в химических стаканчиках смеси растворов солей $Fe_2(SO_4)_3$ и $FeSO_4$:

- а) 10 мл 1 М раствора $Fe_2(SO_4)_3$ + 10 мл 1 М раствора $FeSO_4$,
- б) 10 мл 1 М раствора $Fe_2(SO_4)_3$ + 10 мл 0,1 М раствора $FeSO_4$,
- в) 10 мл 0,1 М раствора $Fe_2(SO_4)_3$ + 10 мл 1 М раствора $FeSO_4$,
- г) 10 мл 0,1 М раствора $Fe_2(SO_4)_3$ + 10 мл 0,1 раствора $FeSO_4$.

Измерьте э. д. с. цепей а—г:

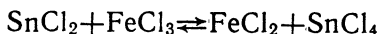


Сделайте вывод о зависимости окислительно-восстановительного потенциала от концентрации окисленной и восстановленной форм соединения. Используя для расчетов уравнения Нернста, сравните опытные данные с теоретически вычисленными.

Направление окислительно-восстановительной реакции можно определить опытным путем по величине э. д. с. Если э. д. с. больше ну-

ля, то реакция пойдет слева направо; если э.д.с. будет меньше нуля, то возможен обратный процесс.

Например, реакция



будет протекать слева направо, так как э. д. с. будет больше нуля:

$$\text{э. д. с.} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} > 0. \quad (21)$$

Убедитесь в этом на опыте.

Опыт 9. Соберите гальванический элемент по рис. 97. Налейте в левый сосуд 10 мл 1 М раствора FeCl_3 , добавьте туда 2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; в правый сосуд налейте 10 мл раствора SnCl_2 . Соедините оба сосуда электролитическим ключом (насыщенный раствор KCl). Опустите в оба сосуда платиновые проволоочки, подсоедините их через контакты к прибору и измерьте э. д. с. составленной цепи

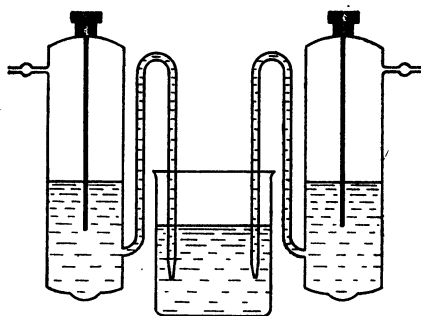


Рис. 97. Схема гальванического элемента

При заполнении сосудов обратите внимание на то, чтобы их «носики» были заполнены раствором. Сделайте выводы о направлении реакции. Сравните полученное значение с теоретически вычисленным. Какое вещество является окислителем в данной реакции?

Вопросы

1. Составьте электронно-ионные, ионные и молекулярные уравнения реакций, используя следующие схемы:

- 1) $\text{Sn}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{S}$;
- 2) $\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Fe} + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$;
- 4) $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{OH}^-$;
- 5) $\text{CuBr} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{Cu}$.

2. Подберите коэффициенты в следующих реакциях, используя электронно-ионный метод:

- 1) $\text{Zn} + \text{NaAsO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{AsH}_3 + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$;
- 2) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Покажите, что реакция окисления FeSO_4 в присутствии бихромата калия возможна:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1,36 \text{ В};$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}.$$

4. Как изменится восстановительный потенциал $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, если концентрация окисленной формы уменьшится в 2 раза?

5. Почему реакция окисления-восстановления невозможна между MnSO_4 и Na_2SO_4 в кислой среде?

Задание 17

Комплексные соединения

Соединения, в состав которых входят комплексные ионы, называются комплексными. Комплексные ионы состоят из центрального атома или иона, вокруг которого расположены другие ионы или полярные молекулы, способные к самостоятельному существованию в растворах и кристаллах.

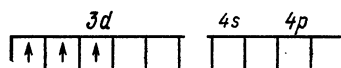
Центральный атом или ион называется комплексообразователем. Молекулы или ионы, расположенные около комплексообразователя, — лигандами. Число лигандов называется координационным числом комплексообразователя. Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения. Остальные ионы, составляют внешнюю сферу комплексного соединения. Например, комплексное соединение $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ следует изображать таким образом: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где Fe^{3+} — комплексообразователь, ионы CN^- — лиганды, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — внутренняя сфера комплекса, 3K^+ образуют внешнюю сферу комплекса.

Химическая связь в комплексных соединениях

Электростатические представления о природе химической связи. Между комплексообразователем и лигандами существует электростатическое взаимодействие. Комплексообразователь притягивает к себе ионы противоположного знака или полярные молекулы. Лиганды отталкиваются друг от друга и энергия отталкивания будет тем больше, чем больше лигандов окружает ион. Расчеты показали, что с увеличением числа лигандов комплекс становится неустойчивым. Следствием этого являются определенные значения координационных чисел.

Электростатические представления объяснили причину образования комплексов, позволили оценить их устойчивость и в первом приближении объяснить координационные числа. Однако они не объяснили пространственное строение комплексов и их магнитные свойства.

Квантовомеханические представления о природе химической связи. а) Метод валентных связей (ВС). Между комплексообразователем и лигандами возникает донорно-акцепторная связь, в которой доноры — лиганды, а акцептор — комплексообразователь. Согласно методу ВС в образовании донорно-акцепторных связей участвуют *s*-, *p*- и *d*-орбитали. Строение комплекса определяется электронным строением комплексообразователя и зависит, кроме того, от природы лигандов. Рассмотрим образование комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Электронная формула для Cr^{3+} имеет следующий вид: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^3$, а подуровни на 3-м и 4-м уровнях выглядят так:



Видно, что у Cr^{3+} имеются две свободные орбитали 3d, одна 4s и три 4p.

При образовании комплекса 6 электронных пар N поступают на эти свободные орбитали: 3d, 4s и 4p



Метод ВС дал возможность объяснить строение многих комплексов и их свойства.

б) Теория кристаллического поля. Теория рассматривает влияние лигандов на d -орбитали комплексообразователя. Форма и расположение d -орбиталей в пространстве даны на рис. 98. В свободном ионе

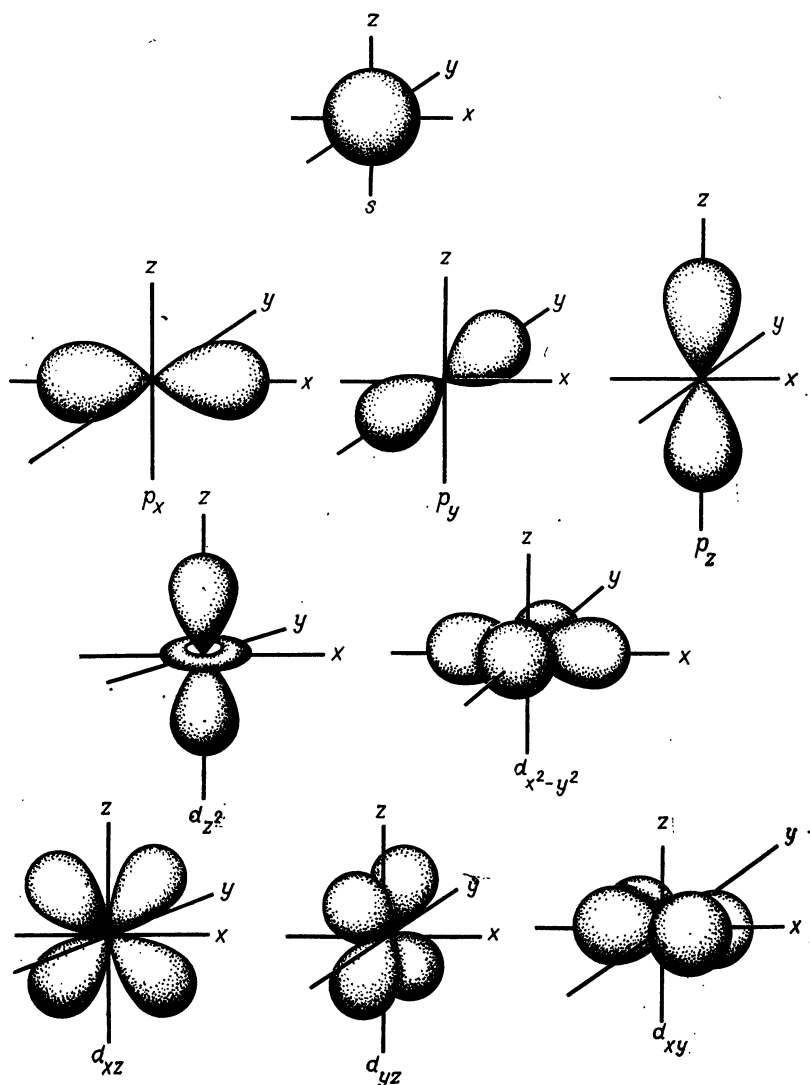


Рис. 98. Формы s -, p - и d -электронных орбиталей

энергии всех d -электронов, находящихся на одном энергетическом уровне, равны между собой. Лиганды, присоединенные к комплексообразователю, являются или отрицательными ионами или полярными молекулами, обращенными к комплексообразователю своим отрицательным концом.

Между орбиталями d -электронов и лигандами действуют силы отталкивания, что приводит к увеличению энергии d -электронов. Однако

влияние лигандов на различные d -орбитали различно. Энергия электронов на d -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d -орбиталях, удаленных от лигандов, меньше. Формулировка этого явления такова: под действием лигандов происходит расщепление энергетических уровней d -орбиталей.

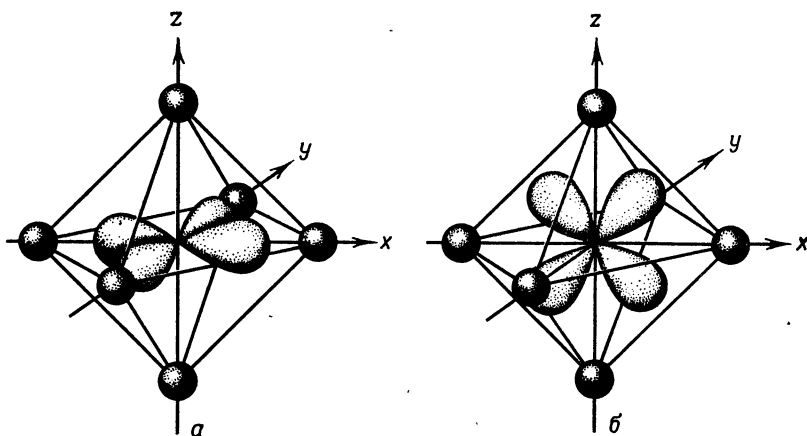


Рис. 99. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xz} (б) в октаэдрическом поле лигандов

Рассмотрим, что происходит при октаэдрическом и тетраэдрическом расположении лигандов около комплексообразователя. При октаэдрическом окружении комплексообразователя орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$

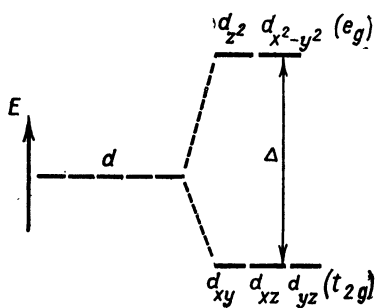


Рис. 100. Схема расщепления энергетических уровней d -электронов в октаэдрическом поле

располагаются таким образом, что они подвергаются сильному воздействию поля лигандов. Электроны, занимающие эти орбитали, имеют большую энергию. Электроны, занимающие орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , наоборот, имеют меньшую энергию (рис. 100). Схема расщепления энергетических уровней d -электронов в октаэдрическом поле дана на рис. 101. При тетраэдрическом окружении лигандами комплексообразователя (рис. 102) орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ имеют более низкую энергию, а орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} — более высокую. Схема расщепления энергетических уровней d -электронов в тетраэдрическом поле

дана на рис. 102. Величина энергии расщепления Δ зависит от природы лигандов и от конфигурации комплекса. Если лиганды и их расстояния от центра комплексообразователя одинаковы, то величина Δ для тетраэдрического окружения составляет $4/9$ величины Δ для октаэдрического окружения. Теория кристаллического поля объясняет окраску комплексных ионов.

К комплексным соединениям следует относить также и кристаллогидраты. Так, формулу кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ правильнее представить как $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, зная, что у Cu^{2+} координацион-

ное число равно 4. В молекуле $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ у атома кислорода имеются две неподеленные пары электронов. Одна электронная пара от кислорода (донора) принимается ионами меди (акцептором) и делается общей.

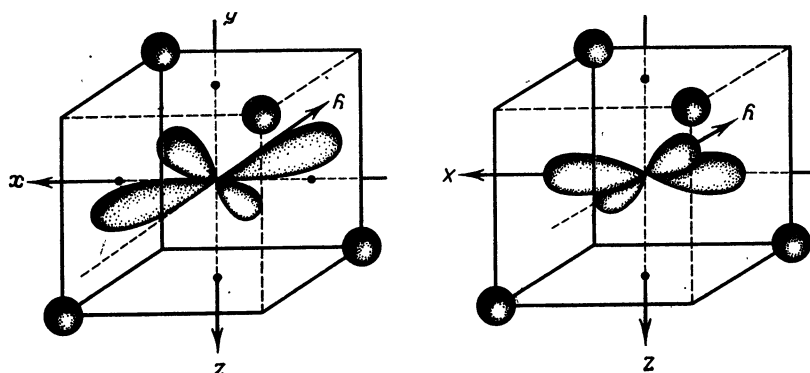
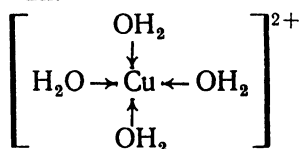


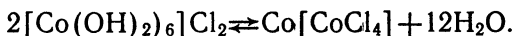
Рис. 101. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в тетраэдрическом поле лигандов

Поэтому комплексный ион можно изобразить так:



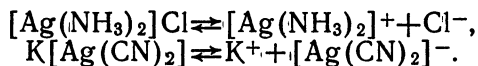
Комплексные ионы кристаллогидратов часто окрашены. В этих случаях о разрушении и образовании комплекса можно судить по изменению окраски вещества. Убедитесь в этом на опыте.

Опыт 1. В пробирку возьмите кристаллик $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и осторожно нагрейте. Наблюдайте изменение цвета, соответствующее реакции



Комплекс $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ окрашен в розовый цвет, а $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ — в голубой. Охладите пробирку и прибавьте несколько капель NaOH . Что образуется?

В водных растворах комплексные соли, содержащие комплексный катион или анион, диссоциируют с образованием комплексных ионов, например:



Диссоциация таких солей на катионы и анионы протекает почти полностью. Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются вторичной диссоциации:

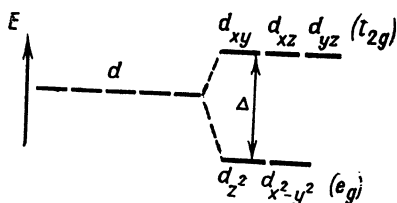
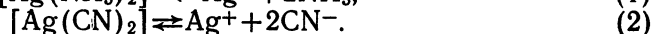


Рис. 102. Схема расщепления энергетических уровней d -электронов в тетраэдрическом поле

Диссоциация по такой схеме протекает в незначительной степени.

Применяя закон действия масс к равновесиям (1) и (2), получим выражения констант неустойчивости комплексов:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K_{\text{н}} = 6,8 \cdot 10^{-8},$$

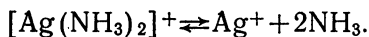
$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = K_{\text{н}} = 1,0 \cdot 10^{-24}.$$

Константа неустойчивости комплекса характеризует прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного соединения. В приведенных примерах комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ более прочен, чем комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

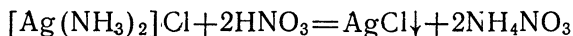
Для ознакомления с комплексными соединениями серебра получите $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и проведите опыт.

Опыт 2. В коническую пробирку к одной капле раствора AgNO_3 прибавьте 2 капли 2 н. раствора HCl или NaCl . Отцентрифугируйте осадок, слейте фильтрат и к осадку прибавьте раствор NH_4OH (лучше концентрированный) до полного растворения осадка. Напишите уравнения реакций.

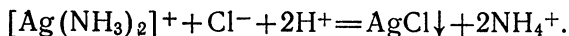
Так как диссоциация комплексного иона — процесс обратимый, то, уводя из сферы реакции образуемые им ионы, можно практически разрушить комплекс. В качестве примера рассмотрим взаимодействие HNO_3 с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ полностью диссоциирует на $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и Cl^- . Комплексный ион диссоциирует:



Азотная кислота связывает молекулы аммиака $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$, уводя их из сферы действия, в результате чего новые ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ подвергаются диссоциации (для восстановления равновесия), в растворе увеличивается концентрация Ag^+ . Теперь произведение концентраций свободных ионов Ag^+ и имевшихся в растворе ионов Cl^- становится больше P_{AgCl} и выпадает в осадок AgCl . Суммарный процесс можно записать так:



или

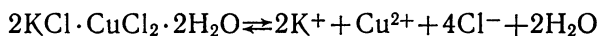


Убедитесь в сказанном на опыте.

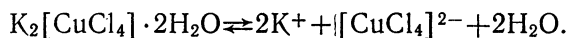
Опыт 3. В пробирку с раствором $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ прибавляйте по каплям HNO_3 (3—5 капель). Напишите уравнение реакции и объясните образование осадка при прибавлении HNO_3 .

К комплексным соединениям относятся также и двойные соли, которые представляют собой соединения с малоустойчивой внутренней сферой. Обозначают их иначе, чем комплексные соединения, а именно как соединения молекул, например $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Принципиальной же разницы между двойными солями и комплексными соединениями нет. В растворе двойной соли имеется некоторое количество и комплексных ионов (в приведенном выше примере) $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$. Двойная соль отличается от комплексной соли лишь диссоциацией комплексного иона: у первой она практически полная, у второй — незначительная.

Двойные соли — довольно распространенные соединения. К ним относятся также соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, двойной хлорид калия и меди $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и многие другие. Если, например, растворить в воде двойной хлорид калия и меди, то происходит диссоциация



и все образовавшиеся в растворе ионы можно обнаружить с помощью соответствующих реакций. Но если это соединение рассматривать как комплексное, то его формулу надо изобразить как $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тогда диссоциацию $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно записать уравнением



Образующийся комплексный ион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ устойчив только в концентрированных растворах, и его константа неустойчивости при комнатной температуре выразится уравнением

$$K_{\text{н}[\text{CuCl}_4]^{2-}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{CuCl}_4^{2-}]} = 2 \cdot 10^{-6}.$$

Сравним значение $K_{\text{н}[\text{CuCl}_4]^{2-}}$ с константой нестойкости другого комплексного иона меди, например $K_{\text{н}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$, равной $2 \cdot 10^{-13}$. Тогда мы увидим, что $K_{\text{н}[\text{CuCl}_4]^{2-}} > K_{\text{н}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$ на несколько порядков, а чем меньше константа неустойчивости комплекса, тем больше его устойчивость.

Изучите практически свойства двойной и комплексной солей.

Опыт 4. Возьмите 5 конических пробирок. В три пробирки поместите по 3 капли раствора аммониевожелезных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а в две — по 3 капли раствора гексациано-II феррата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Затем в первую пробирку прибавьте 2 капли раствора роданистого аммония NH_4CNS , во вторую — 2 капли раствора хлористого бария, в третью 2—3 капли раствора NaOH (нагрейте до появления запаха аммиака), в четвертую — 2—3 капли раствора NaOH и в пятую — 2 капли раствора роданистого аммония. Сопоставьте опыты в первых трех пробирках с опытами в двух последних. На какие ионы диссоциируют в водном растворе аммониевожелезные квасцы и гексациано-II феррат калия? Напишите уравнения диссоциации.

Для выяснения того, можно ли в комплексных соединениях меди обнаружить Cu^{2+} , проведите опыт.

Опыт 5. К трем каплям раствора CuSO_4 прибавьте 2 капли раствора NH_4OH . Наблюдайте выпадение зеленовато-голубоватого осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Напишите уравнение реакции в ионном виде. Затем по каплям прибавляйте избыток раствора NH_4OH . Что наблюдается? Напишите уравнение реакции. Прибавьте к полученному раствору 3—5 капель сероводородной воды. Напишите уравнение реакции и объясните выпадение черного осадка, учитывая, что $\text{ПР}_{\text{CuS}} = 8,5 \cdot 10^{-45}$.

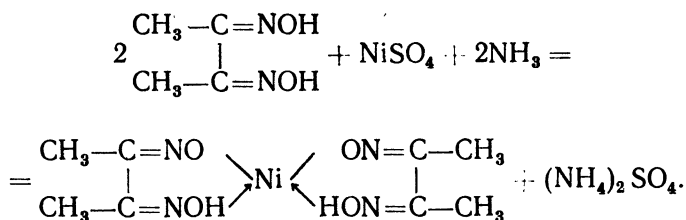
Изучите комплексные соединения железа, в которых комплексом является анион.

Опыт 6. В коническую пробирку внесите 2—4 капли свежеприготовленного раствора соли Мора и прибавьте равный объем раствора гек-

сациано-III феррата калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Содержимое пробирки разбавьте дистиллированной водой. Каков цвет осадка и как он называется? Напишите уравнение реакции.

Опыт 7. В коническую пробирку внесите 2—3 капли раствора $FeCl_3$ и прибавьте 2—3 капли раствора гексациано-II феррата калия $K_4[Fe(CN)_6]$. Содержимое пробирки так же, как и в опыте 5, разбавьте водой. Каков цвет осадка и как он называется? Напишите уравнение реакции. Реактивами на какие ионы железа могут служить ионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$?

Л. А. Чугаев получил комплексные соединения, где лигандами являются органические вещества, и применил их в аналитической химии. Он открыл чувствительную качественную реакцию на Ni^{2+} с помощью диметилглиоксима (реакция Чугаева):



Здесь ион Ni^{2+} заместил два иона водорода в кислотных группах $=NOH$ двух молекул диметилглиоксима и в то же время образовал донорно-акцепторную связь с атомами азота двух других $=NOH$. Это так называемые внутрикомплексные соединения. Они образуются различными катионами с органическими реактивами. Эти соединения имеют циклическое строение и яркий цвет, почти все плохо растворимы в воде. Соединения Ni^{2+} с диметилглиоксимом образуют осадок характерного красного цвета.

Опыт 8. Воспроизведите реакцию Чугаева. На одну каплю раствора $NiSO_4$ подействуйте одной каплей раствора диметилглиоксима и каплей разбавленного раствора NH_4OH . Наблюдайте выпадение осадка внутрикомплексной соли диметилглиоксима. Каков цвет осадка?

Опыт 9. Проведите синтез двойных и комплексных солей. Получите двойную соль сульфатов аммония и меди $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$ или двойную соль сульфата калия и меди $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$. Для этого 0,5 г пентагидрата сульфата меди растворите при нагревании в 1 мл воды. Вычислите эквимолекулярное количество сульфата аммония (калия) и приготовьте насыщенный при $100^\circ C$ раствор соли (см. приложение 8). Слейте горячие растворы сульфатов меди и аммония (калия), перемешайте стеклянной палочкой и поставьте кристаллизоваться при $0^\circ C$. Выпавшие кристаллы рассмотрите под микроскопом и сравните с кристаллами $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Определите, какие ионы находятся в растворе двойной соли. Для этого несколько кристаллов полученной соли растворите в воде и испытайте раствор на NH_4^+ , K^+ (действием $Na_3[Co(NO_2)_6]$), Cu^{2+} , SO_4^{2-} .

Опыт 10. Получите двойную соль сульфатов аммония и никеля $(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Приготовьте два насыщенных при $80^\circ C$ раствора, содержащих 0,7 г $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,32 г $(NH_4)_2SO_4$. Растворы слейте, перемешайте и охладите при $0^\circ C$. Выпавшие кристаллы рассмотрите под микроскопом и сравните с кристаллами $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Несколько кристаллов двойной соли растворите в воде и определите, какие ионы находятся в растворе (Ni^{2+} определите действием NaOH).

Опыт 11. Получите алюмоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Приготовьте два горячих раствора, содержащих 1,0 г сульфата алюминия в 1,0 мл воды и 0,2 г сульфата аммония в 0,4 мл воды. Растворы слейте, перемешайте и охладите до 0°C . Выпавшие кристаллы отделите от жидкости и высушите на фильтровальной бумаге. Полученную двойную соль взвесьте и вычислите выход в процентах. Часть кристаллов растворите в воде и определите, какие ионы находятся в растворе квасцов (Al^{3+} определите действием NaOH).

Опыт 12. Получите соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 0,5 г железного порошка растворите в пробирке при нагревании в 25%-ной H_2SO_4 , вычислите необходимое количество серной кислоты и возьмите 50% избытка. Когда металл растворится, профильтруйте раствор и упарьте его в фарфоровой чашке до начала образования кристаллической корки на поверхности. Приготовьте горячий насыщенный раствор сульфата аммония из расчета, чтобы на атом железа приходилась молекула сульфата аммония. Полученные растворы смешайте горячими и оставьте кристаллизоваться при 0°C . Выделившиеся кристаллы отделите от жидкости и высушите фильтровальной бумагой. Взвесьте соль и рассчитайте выход в процентах от взятого железа.

Опыт 13. Получите сульфат тетрааммин-меди II $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 6 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворите в 10 мл дистиллированной воды. Нагрейте раствор до кипения, затем при энергичном перемешивании стеклянной палочкой постепенно прибавляйте концентрированный раствор аммиака, пока не растворится выпавший вначале голубой осадок. К полученному раствору при перемешивании прибавляйте небольшими порциями 5 мл этилового спирта. Выделившуюся соль отфильтруйте через воронку Бюхнера, высушите фильтровальной бумагой, взвесьте и высыпьте в банку с пробкой. Вычислите процент выхода комплексной соли от взятого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Опыт 14. Получите хлорид гексаммин-никеля II $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. 5 г хлорида никеля растворите в небольшом количестве дистиллированной воды. К раствору прибавляйте концентрированный раствор аммиака до полного растворения выпадающего осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Приготовьте 20 мл аммиачного раствора хлорида аммония, для чего смешайте 10 мл концентрированного раствора аммиака с 10 мл концентрированного раствора NH_4Cl . Возьмите 12 мл этого раствора и прибавьте к ранее полученному. Дайте отстояться образовавшемуся осадку. Отфильтруйте осадок на воронке Бюхнера, промойте осторожно приготовленным аммиачным раствором хлорида аммония, затем небольшим количеством этилового спирта. Высушите полученную соль фильтровальной бумагой, взвесьте и высыпьте в банку с пробкой.

Вычислите процент выхода соли от взятого хлорида никеля.

Вопросы

1. Почему кристаллогидраты относятся к комплексным соединениям?
2. Как протекает диссоциация комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$?
3. Что называется константой неустойчивости комплексного иона?
4. В чем различие между двойными и комплексными солями?

Задание 18

Константа нестойкости комплексного иона

Константа нестойкости комплексного иона I_3^- или $I_2 \cdot Bg^-$ определяется методами титрования и распределения. Растворимость йода в чистой воде значительно меньше, чем в растворах, содержащих йодид-ионы I^- . Это объясняется образованием комплексного иона I_3^- по уравнению



Для процесса диссоциации иона I_3^-



константа равновесия, она же константа нестойкости

$$K_H = \frac{a_{I_2} \cdot a_{I^-}}{a_{I_3^-}}, \quad (3)$$

где a_{I_2} , a_{I^-} , $a_{I_3^-}$ — активности свободного йода, йодид-иона и комплексного иона соответственно. Для разбавленных растворов активности близки к концентрациям. В этом случае константа нестойкости равна

$$K_H = \frac{[I_2][I^-]}{[I_3^-]} \quad (4)$$

и может быть вычислена, если известны концентрации ионов I_3^- и I^- и йода I_2 . Концентрация вводимого в раствор иона I^- задается условием опыта и известна заранее. Титрованием определяется лишь суммарная концентрация иона I_3^- и свободного йода I_2 . Концентрацию свободного йода можно найти с помощью метода распределения, так как количество свободного йода, участвующего в равновесии (1) и (2), можно регулировать распределением йода между водой и водным раствором и несмешивающимся с ним органическим растворителем (четырёххлористый углерод, толуол, ксилол, дихлорэтан, сероуглерод, бензол и др.).

Если в смесь, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, внести некоторое количество какого-либо вещества, растворимого в обеих жидкостях, то равновесные концентрации этого вещества (в данном случае йода) будут неравны. При этом оказывается, что вещество распределяется между двумя растворителями в строго определенном соотношении, называемом коэффициентом распределения. Таким образом, система, состоящая из воды или водного раствора йодида калия, органического растворителя и йода, при данной температуре будет характеризоваться строго постоянным отношением концентраций йода в органическом растворителе и в воде (водном растворе).

Распределение йода между двумя фазами можно представить в виде процесса

$$I_{2 \text{ в воде}} = I_{2 \text{ в органическом растворителе}} \quad (5)$$

Константа равновесия этого процесса

$$K = \frac{[I_2]_{\text{в органическом растворителе}}}{[I_2]_{\text{в воде}}} \quad (6)$$

называется коэффициентом распределения.

Коэффициент распределения, как и любая константа равновесия, не зависит от количества йода, органического растворителя и воды, что и используется в данной работе для нахождения концентраций свободного йода в растворе йодида калия. В системе, состоящей из органического растворителя, водного раствора йодида калия и йода, несмотря на образование иона I_3^- , относительные количества свободного йода в органическом растворителе и в водном растворе будут те же, что и в системе из органического растворителя, чистой воды и йода. Разумеется, в первом случае за счет образования иона I_3^- общая концентрация йода в водном растворе ($[I_3^-] + [I_2]$) будет намного выше, чем в случае с чистой водой ($[I_2]$).

При добавлении органического растворителя к водному раствору

йода и йодида часть йода перейдет в органический растворитель в количестве, соответствующем коэффициенту распределения (6); при этом равновесие (2) сместится вправо, однако константа неустойчивости (4) останется неизменной. Титрованием органического слоя определяется содержание в нем йода и, зная коэффициент распределения, вычисляется содержание свободного йода в слое водного раствора. Поэтому предварительно необходимо определить коэффициент распределения йода между водой и органическим растворителем.

Экспериментальная часть

По указанию преподавателя возьмите пипеткой 20, 25 или 30 мл 0,05 М раствора йода в четыреххлористом углероде и соответственно 30, 25 и 20 мл дистиллированной воды и слейте в делительную воронку на 100 мл. (Делительная воронка должна иметь хорошо притертые пробку и кран.) Пары четыреххлористого углерода вредны, поэтому для наполнения пипетки следует пользоваться резиновой грушей. Если груши нет, то, прежде чем набирать жидкость в пипетку, следует продуть пипетку выдыхаемым воздухом, чтобы удалить из нее пары четыреххлористого углерода. Закрыв воронку пробкой, энергично встряхивайте воронку 10—15 мин, затем, зажав в лапке штатива, оставьте на 10—20 мин в вертикальном положении до полного расслоения жидкостей. Определите количество йода в верхнем (водном) и нижнем (раствор йода в четыреххлористом углероде) слоях титрованием гипосульфитом.

Для определения концентрации йода в слое органического растворителя (нижний слой) следует, открыв кран, слить нижний слой в стакан и пипеткой на 5 мл перенести пробу в колбу для титрования. Затем прилейте 25 мл воды, 25 мл 0,01 н. раствора KI (для увеличения растворимости йода в водном растворе при титровании). Титровать следует 0,01 н. раствором гипосульфита из бюретки емкостью 20 мл. При титровании колбу все время встряхивайте, чтобы йод лучше переходил в водный раствор. Колбу держите над листом белой бумаги. Когда окраска йода почти полностью исчезнет, добавьте в колбу 1 мл раствора крахмала и титрование продолжайте до обесцвечивания. Обь-

ем гипосульфита, ушедший на титрование, запишите с точностью до 0,02 мл. Титрование проведите дважды.

Пробу из верхнего, водного, слоя отберите 10-миллилитровой пипеткой, опустив ее в делительную воронку. Обратите особое внимание на то, чтобы в пипетку не попадали капли нижнего слоя — это приведет к большой ошибке при титровании. Пробу перенесите в чистую колбу для титрования, добавьте 1 мл раствора крахмала и титруйте 0,0005 н. раствором гипосульфита из бюретки емкостью 20 мл. Титрование проведите дважды.

Концентрация йода C рассчитывается по формуле

$$C \cdot v = N \cdot V,$$

где v — объем титруемого раствора (емкость пипетки), мл; N — нормальность раствора гипосульфита; V — объем раствора гипосульфита, израсходованный на титрование, мл.

Вычислите из полученных данных коэффициент распределения (6). Наконец, приступайте к основной части эксперимента. Опыт проводится точно так же. Возьмите пипеткой то же количество (20, 15 или 30 мл) 0,05 М раствора йода в четыреххлористом углероде, но вместо дистиллированной воды используйте 0,01 н. раствор KI (в количестве 30, 25 или 20 мл соответственно). Титруйте (дважды) и определите концентрации йода в верхнем и нижнем слоях. Водный слой титруйте 0,01 н. раствором гипосульфита.

Зная концентрацию йода в слое органического растворителя и используя величину найденного ранее коэффициента распределения, вычислите концентрацию свободного йода в водном слое. При титровании водного слоя определяется суммарно весь йод, находящийся как в виде I_2 , так и в виде комплексного иона I_3^- . Вычитанием из этой суммарной концентрации йода концентрации свободного йода, найденной по закону распределения, вычисляется концентрация иона I_3^- :

$$[I_3^-] = [I_2]_{\text{суммарная в водном слое}} - [I_2 \text{ свободный}].$$

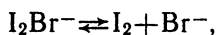
Концентрация иона I^- известна по условию опыта, но часть ионов I^- связана по реакции (1) в комплексный ион I_3^- , концентрация которого уже известна. Поэтому концентрация ионов определяется из соотношения

$$[I^-] = N_{\text{р-ра KI}} - [I_3^-],$$

где N — нормальность раствора йодида калия ($N=0,01$).

Пользуясь полученными величинами, вычислите константу нестойкости комплексного иона I_3^- (4). Сравните ваши результаты с результатами студентов, бравших другие количества раствора йода. Вычислите средний коэффициент распределения и среднюю константу нестойкости по трем измерениям. Определите процент ошибки в вашем опыте.

Вместо раствора KI можно взять раствор KBr и найти константу нестойкости иона I_2Br^- :



$$K_n = \frac{[I_2][Br^-]}{[I_2Br^-]}.$$

Проведение опыта и последующие расчеты точно те же. Сравните константы нестойкости ионов I_3^- и I_2Br^- и объясните результаты.

Если опыт провести при двух температурах, например при комнатной и на 10°C выше, то можно вычислить термодинамические характеристики процесса диссоциации комплексного иона. Из уравнения $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ или $\Delta G^\circ = -4,576 T \lg K$ (K — константа нестойкости) определяется изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG° в процессе диссоциации иона для каждой из температур. Затем определяется зависимость ΔG° от температуры, для чего составляется система из двух уравнений:

$$\Delta G_{T_1}^\circ = a + bT_1,$$

$$\Delta G_{T_2}^\circ = a + bT_2,$$

в которой неизвестными являются коэффициенты a и b . Решив систему, получаем уравнение

$$\Delta G^\circ = a + bT.$$

Сравнивая это уравнение с уравнением $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, делаем вывод, что $a = \Delta H^\circ$ и $b = -\Delta S^\circ$, где ΔH° — изменение энтальпии, а ΔS° — изменение энтропии в процессе диссоциации комплексного иона.

Вопросы и упражнения

1. Каково соотношение между константой нестойкости и константой устойчивости комплексного иона?
2. Вычислите концентрации ионов калия, комплексного иона $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ и ионов, образующихся по первой ступени диссоциации комплексного иона, в $0,01\text{ M}$ растворе соли $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$, если константа нестойкости по первой ступени иона $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ равна $K_1 = 4 \cdot 10^{-3}$.
3. Какова размерность константы нестойкости иона I_3^- ?
4. Для комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ константа нестойкости по первой ступени $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$. Вычислите стандартное изменение изобарного потенциала при диссоциации этого иона по первой ступени.
5. Предскажите строение комплексного иона I_3^- .

Часть IV

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Прежде чем приступить к выполнению эксперимента по химии того или иного элемента, необходимо самостоятельно (в качестве домашнего задания) проработать материал по учебнику или по лекции. Готовность к выполнению экспериментальной работы определяется вашей способностью ответить на теоретические вопросы, которые сопровождают, как правило, текст опытов. Экспериментальная работа заканчивается выводами. В краткой форме излагаются результаты работы с указанием того, что сделано, какие общие свойства и частные особенности характерны для химии элементов данной группы.

Задание 19

Галогены

Галогены — элементы с ярко выраженным неметаллическим характером. В газообразном состоянии они образуют двухатомные молекулы. Вследствие очень высокой химической активности галогены в природе находятся только в связанном состоянии. Большая реакционная способность галогенов обуславливается тем, что их атомы стремятся перейти в отрицательно заряженные ионы по реакции $\Gamma + \bar{e} \rightarrow \Gamma^-$, где Γ обозначает атом галогена. Сродство к электрону можно рассматривать как стремление атома галогена к полному заполнению электронами валентного уровня до состояния соответствующего атома инертного газа. У галогенов до полного заполнения наружного валентного слоя (ns^2np^6) не хватает лишь одного электрона, поэтому валентное состояние в виде однозарядных отрицательных ионов наиболее устойчиво. Важнейшие свойства свободных галогенов приведены в табл. 19, откуда видно, что максимальным сродством к электрону обладает не фтор, как этого следовало бы ожидать, а менее активный хлор.

Таблица 19

Свойства	Фтор	Хлор	Бром	Йод
Порядковый номер	9	35	53	71
Атомный радиус	0,64	1,07	1,19	1,86
Первый ионизационный потенциал I , ккал/моль	17,46	13,01	11,82	10,43
Сродство к электрону E , ккал·моль	81,2	86,5	81,5	74,2
Расстояние между ядрами в газообразной молекуле Γ_2 , Å	1,435	1,998	2,284	2,67
Энергия (прочность) связи $\Gamma-\Gamma$, ккал/моль	37,0	57,87	46,08	36,06
Темп. пл., °C	—223	—102,4	—7,3	+113,7
Темп. кип., °C	—187,9	—34	—58,8	+184,5

Дело в том, что понятие сродства к электрону применимо не к молекуле, а к атому элемента. В химическое взаимодействие вступают двухатомные молекулы галогена F_2 . В соответствии с величинами энергии связи, приведенными в табл. 19, прочность молекулы фтора ниже, чем прочность молекулы хлора, т. е. атомарный фтор получить легче, чем атомарный хлор. Вместе с тем сродство к электрону у этих атомов характеризуется сравнимыми величинами. Отсюда большая легкость разрыва связи в молекуле фтора будет определять его большую химическую активность по сравнению с активностью молекулы хлора.

Вследствие большого сродства к электрону свободные галогены являются сильными окислителями. По ряду $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ уменьшается окислительная активность и возрастает восстановительная активность.

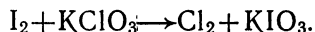
Все галогены, кроме фтора, можно перевести в состояние со степенью окисления 1, 3, 5, 7. Известные для хлора, брома и йода оксиды и кислородные кислоты приведены в табл. 20. Отсутствие таких соединений у фтора объясняется особенностями строения его наружной оболочки (отсутствием d -подуровня).

По мере увеличения числа атомов кислорода в ряду $\text{HFO}, \text{HFO}_2, \text{HFO}_3, \text{HFO}_4$ положительный заряд атома галогена возрастает и растет сила кислородных кислот. HClO_4 — самая сильная из всех известных минеральных кислот.

Таблица 20

Степень окисления	Хлор		Бром		Йод	
	оксид	кислота	оксид	кислота	оксид	кислота
1	Cl_2O	HClO	Br_2O	HBrO		HIO
3		HClO_2				
5		HClO_3		HBrO_3	I_2O_5	HIO_3
7	Cl_2O_7	HClO_4				$\text{HIO}_4 \rightarrow \leftarrow \text{H}_5\text{IO}_6$

Так как в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ растет восстановительная активность, то каждый последующий член этого ряда сможет вытеснить предыдущий из его кислородных соединений. Так, йод будет вытеснять хлор из хлората калия по реакции



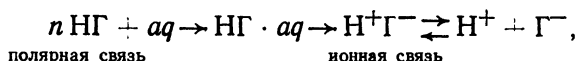
Кислородные соединения галогенов весьма непрочны. Причина малой прочности заключается в том, что в указанных соединениях атом галогена находится в нехарактерном для него окисленном состоянии, а потому он будет стремиться переходить в энергетически выгодное для него состояние отрицательно заряженного иона. Малая прочность кислородных соединений не позволяет многим из них получить в свободном состоянии. Не получено большинство оксидов кислот, многие кислоты известны только в растворе, попытка их выделения оканчивается взрывом с выделением кислорода и галогена.

Опыты показывают, что в ряду $\text{HFO}, \text{HFO}_2, \text{HFO}_3, \text{HFO}_4$ устойчивость кислородных соединений возрастает. Прочность кислородного

соединения определенным образом связана со степенью заполнения электронами свободных d -орбиталей в атоме галогена; чем ближе степень заполнения d -орбитали к состоянию d^5 , тем труднее разорвать химические связи и тем прочнее соединение.

В соответствии с увеличением прочности в ряду НГО, НГО₂, НГО₃, НГО₄ падает окислительная активность соединений. Наибольшей окислительной активностью обладают кислоты типа НГО. В ряду НСlО — НВгО — НlО самый сильный окислитель — кислота НСlО; она и ее производные имеют практическое применение в качестве окислителей.

К особенностям химии галогенов следует отнести не только их исключительную способность переходить в состояние однозарядных отрицательных ионов Г⁻, нестойкость их кислородных соединений, но и способность давать сильные, не содержащие кислород кислоты НГ. Последние, как известно, образуются при растворении газообразных галогеноводородов в воде. Реакция протекает по схеме



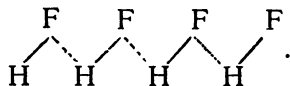
т. е. при этом полярная связь молекул галогеноводородов трансформируется в ионную. Чем меньше прочность связи водород — галоген, тем этот процесс совершается легче.

В ряду НF — НСl — НВг — Нl кислотные свойства возрастают, так как в этом ряду падает прочность связи молекул НГ в результате увеличения атомного радиуса галогена. Об этом, в частности, свидетельствует степень ионизации галогеноводородных кислот, изменяющаяся следующим образом.

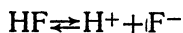
	НF	НСl	НВг	Нl
Степень ионизации в 0,1 н. растворе, %	8	92,6	93,5	95

Нетрудно видеть, что водные растворы галогеноводородов НСl, НВг, Нl — очень сильные кислоты. Плавиковая кислота от них неожиданно весьма резко отличается. Указанная аномалия обусловлена интересной особенностью молекул НF образовывать ассоциаты типа (НF)_{*n*}, где *n* может быть равно 2—4. На разрушение этих сложных комплексов по сравнению с другими галогеноводородами требуется дополнительная затрата энергии.

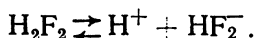
Молекулы НF сочетаются в более сложные комплексы за счет водородных связей



По этой же причине в водном растворе плавиковой кислоты наряду с равновесием



имеет место равновесие



Соли с HF_2^- -ионом называются бифторидами, например бифторид калия KHF_2 .

Реакции с галогенами протекают в основном по типу реакций окисления-восстановления. При составлении уравнений этих реакций возникают трудности с подбором стехиометрических коэффициентов. В случае реакций, протекающих в водной среде, для расчетов целесообразно использовать метод электронно-ионных уравнений.

Экспериментальная часть

Получение и свойства галогенов. Галогены получают окислением галогеноводородов и солей галогеноводородных кислот. Способность галогеноводородов к окислению резко падает от HI к HF .

Прибор для получения хлора изображен на рис. 103. В капельную воронку 3 наливают 36%-ный HCl , в колбу 1 насыпают окислитель (обычно MnO_2). Цилиндр 2 с насыщенным раствором NaCl и промывная склянка 4 с концентрированной серной кислотой служат для очистки хлора от примесей; приемник 5, когда необходимо получить жидкий хлор, охлаждается твердым оксидом углерода (IV) (сухим льдом), смоченным ацетоном.

Опыт 1. (Работать под тягой!) Наполните газообразным хлором три приемника и испытайте его действие на сурьму, красный фосфор и подогретую медную фольгу. Качественно оцените скорости и напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 2. В промышленности хлор получают электролизом расплавленных хлоридов, а также концентрированных водных растворов NaCl .

Получите хлор из раствора NaCl , воспользовавшись имеющимся в лаборатории электролизером. Пустите электролизер в ход. Для этого при полностью введенном реостате включите ток и, уменьшая сопротивление реостата, наблюдайте выделение пузырьков газа на том и другом электродах. С помощью йод-крахмальной бумажки убедитесь, что на аноде выделяется хлор. Запишите показания вольтметра, измеряющего разность потенциалов на электродах электролизера. Вводите постепенно реостат, увеличивая сопротивление, пока не прекратится выделение газов на электродах. Снова отметьте показания вольтметра. Таким образом, если напряжение на электродах электролизера меньше определенного минимального значения, электролизер работать не будет, так как окисление ионов хлора на аноде и одновременное восстановление ионов водорода на катоде становится невозможным.

Далее увидим, что это минимальное значение, называемое потенциалом разрядки, близко к электродному потенциалу, но всегда больше, его. Следовательно, при электролизе на аноде протекает окисление ионов хлора:

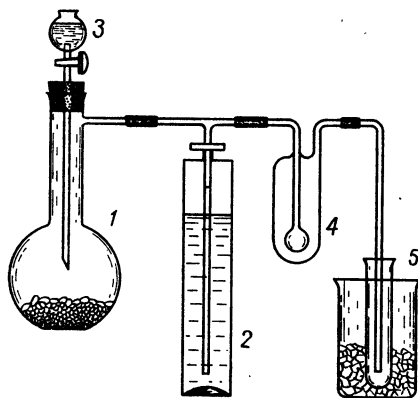
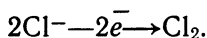
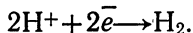


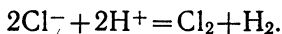
Рис. 103. Прибор для получения жидкого хлора



Освобождающиеся электроны не накапливаются на аноде, а расходуются на катоде, где происходит восстановление ионов водорода:



Суммируем оба уравнения в единое уравнение окислительно-восстановительного процесса, протекающего в электролизере во время его работы:



Однако эта реакция не может протекать самопроизвольно, ее можно осуществить только принудительно, т. е. с затратой энергии. Эта энергия известна. Если реакция идет при 25°С под давлением 1 атм и при моляльности ионов, равной единице, то на каждый моль окисляющихся ионов хлора надо расходовать 31 330 кал (131 088 Дж). Одновременно через электролит пройдет количество электричества, равное 96 500 Кл (один фарадей). Энергия электрического тока, поступающего в электролизер, выраженная в джоулях, равна произведению количества прошедшего электричества на разность потенциалов между электродами. Обозначая эту разность потенциалов через x , можно составить уравнение для ее вычисления:

$$x \cdot 96500 = \frac{31330}{0,239},$$

откуда

$$x = \frac{31330}{0,239 \cdot 96500} = \frac{31330}{23062} = 1,36 \text{ В.}$$

Таким образом, количество электрической энергии будет достаточным для окисления ионов хлора и одновременного восстановления ионов водорода, если разность потенциалов на электродах электролизера будет не меньше 1,36 В. В действительности эта разность должна быть больше, так как всегда неизбежно некоторая часть энергии тратится непроизводительно.

Остается ответить еще на один вопрос: почему при электролизе концентрированного раствора хлористого натрия на катоде восстанавливается ион водорода, а не ион натрия? Возможно, водород появляется в результате вторичной реакции натрия с водой? Ответ может быть дан в общей форме: в электродном процессе будет участвовать тот ион, который для своего восстановления или окисления требует затраты меньшего количества энергии. Так как для восстановления иона водорода затрачивается меньше энергии, чем для восстановления иона натрия, восстанавливаться будет первый из них, всегда присутствующий, хотя и в малых концентрациях, в водных растворах вследствие диссоциации H_2O .

Бром получают обычно из солей, вытесняя его хлором.

Опыт 3. (Работать под тягой!) а. Возьмите тугоплавкую колбу, снабженную газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустите в сухую пробирку, охлаждаемую льдом. Налейте в колбу ~ 10 мл насыщенного бромиды калия. Колбу закройте пробкой со вставленной

в нее стеклянной трубочкой для того, чтобы последнюю соединить с генератором хлора (рис. 103). Слегка подогревая, через раствор медленно пропускайте ток хлора. Бром в виде красно-бурой жидкости конденсируется в сухой пробирке. Полученный жидкий бром используйте для последующих опытов.

б. Налейте в пробирку 0,5 мл жидкого брома и погрузите ее в охлаждающую смесь (лед+поваренная соль), температура которой должна быть не выше -10°C . Наблюдайте выпадение кристаллов брома. Какие силы ответственны за их образование?

в. В три пробирки налейте по 0,5 мл жидкого брома. Одну из них закрепите в лапке штатива и бросьте в нее несколько кусочков металлического алюминия. Если через 1 мин реакция не начнется, подведите под дно пробирки стакан с теплой водой ($30-40^{\circ}\text{C}$). Вторую пробирку с бромом опустите в стакан с теплой водой и внесите в нее нагретую медную фольгу; в третью, закрепив на штативе, внесите небольшое количество красного фосфора. Качественно сопоставьте скорости и напишите уравнение взаимодействия брома с алюминием, медной фольгой и красным фосфором.

Объясните наблюдаемые различия в характере взаимодействия хлора и брома с одновалентными элементами.

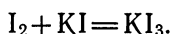
Для получения йода воспользуйтесь его свойством при обычном давлении легко сублимироваться.

Опыт 4. Смешайте 3—4 кристаллика йодида калия с равным количеством оксида марганца (IV). К полученной смеси прибавьте одну-две капли концентрированной H_2SO_4 . Накройте тигель стеклянной круглодонной чашечкой с холодной водой, поставьте на асбестированную сетку и нагрейте небольшим пламенем горелки. Соберите кристаллы йода со дна крышки чашечки на часовое стекло и оставьте для следующих опытов. Почему йод нельзя собрать на бумагу?

Поместите в тигель немного мелко растертого йода и порошка алюминия, тщательно перемешайте. Убедитесь в том, что йод в отличие от хлора и брома не реагирует (почему?) с алюминием. Затем добавьте одну-две капли дистиллированной воды, что наблюдается? Какую роль при этом выполняет вода?

Опыт 5. Налейте в пробирку по 3—5 капель водных растворов: в первую — хлора, во вторую — брома и в третью — йода. Затем налейте в каждую пробирку примерно по такому же количеству бензола, который образует второй, верхний, слой. Закройте пробирки и встряхивайте содержимое 15—20 с. Запомните окраску бензольного слоя в каждой пробирке.

Опыт 6. В пробирку с 2—3 мл воды внесите кристаллик йода. Смесь взболтайте, добавьте кристаллик йодида калия и наблюдайте дальнейшее растворение йода в результате реакции с образованием комплексного соединения

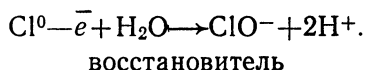
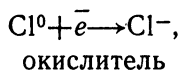
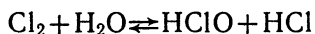


Хлорная, бромная, йодная вода. Хлор, бром и йод при растворении в воде подвергаются гидролизу:



Реакция обратима, равновесие сильно смещено влево. Какой из трех галогенов подвергается гидролизу в большей степени?

Гидролиз галогенов — окислительно-восстановительная реакция, в которой один и тот же элемент выполняет функцию как окислителя, так и восстановителя. Например, для реакции



Такого рода окислительно-восстановительные реакции называются реакциями диспропорционирования.

Фтор взаимодействует с водой более энергично по реакции



Способность галогенов взаимодействовать с водой обусловлена их высокой химической активностью. Чем выше активность галогена, тем глубже идет этот процесс.

Растворы хлора, брома и йода в воде называются соответственно хлорной, бромной и йодной водой. Ниже предлагается изучить свойства водных растворов галогенов, при этом следует обратить внимание не только на обратимость равновесия (1), глубину реакции гидролиза галогенов, но и на окислительные свойства хлорной, бромной и йодной воды.

Опыт 7. а. В пробирку к 2—3 мл хлорной воды приливайте по каплям (из пипетки) раствор гидроксида натрия, пока не исчезнет запах хлора. Как объяснить исчезновение запаха хлора? В какой последовательности гидроксид натрия нейтрализует две кислоты, находившиеся в растворе? Испытайте действие хлорной воды на лакмус и на раствор индиго. Какие опыты надо поставить, чтобы решить, какое вещество, Cl_2 , HCl или HClO , обесцвечивает лакмус или индиго?

Аналогичные опыты проделайте со свежеприготовленной бромной и йодной водой. Объясните изменение окраски бромной и йодной воды при добавлении раствора щелочи.

б. Налейте в три пробирки по 0,5—1,0 мл растворов: в одну — бромида калия и в две другие — йодида калия. В пробирку с бромидом калия прибавьте 2—3 капли хлорной воды, содержимое перемешайте, встряхивая пробирку. Прилейте 0,5—1,0 мл бензола и снова хорошо перемешайте. То же проделайте с раствором йодида калия. В третью пробирку (с йодидом калия) добавьте 2—3 капли бромной воды, затем так же, как и в первые две, прилейте бензол и тоже хорошо взболтайте. Изложите, какую задачу преследовал эксперимент и какие выводы можно сделать из проделанных опытов. Можете ли вы предвидеть, какой получится результат, если хлорную воду постепенно прибавлять к раствору смеси бромида и йодида калия? Проделайте соответствующий эксперимент.

в. В три пробирки внесите по 3—5 капель сероводородной воды и добавьте по каплям до появления мути в первую хлорной, во вторую бромной, в третью йодной воды. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, используя для подбора коэффициентов электронно-ионный метод.

Кислородные соединения галогенов. Гидролиз хлора лежит в основе получения кислородных соединений. Убедитесь в этом на опыте.

Опыт 8. Получение и свойства белильной извести CaOCl_2 . К грамму чистой гашеной извести добавьте 1—2 мл воды и хорошо перемешайте. Полученную смесь поместите в маленький стакан, охлаждаемый холодной водой, и пропускайте хлор, очищенный от хлористого водорода (как это сделать?), в течение 3—5 мин. Приготовьте насыщенный раствор белильной извести. Для этого часть полученного препарата обработайте 1 мл воды и отфильтруйте нерастворившиеся вещества. Возьмите небольшое количество полученного раствора и испытайте действие его на индиго и окрашенную ткань. К части полученного раствора белильной извести прилейте по каплям раствор 1 н. серной кислоты до кислой реакции. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций и структурную формулу CaOCl_2 .

Опыт 9. Получение хлората калия KClO_3 . Налейте в пробирку 2 мл насыщенного раствора гидроксида калия (50%). Поместите ее в стакан с горячей водой и пропустите ток хлора. Выделившиеся кристаллы отфильтруйте на воронке с фильтрующим дном и промойте 2—3 раза небольшими количествами воды. Полученное вещество есть KClO_3 . Прodelайте тот же опыт, поместив пробирку в стакан с холодной водой. Что наблюдается и как объяснить влияние температуры?

Опыт 10. Окисление свободного йода хлоратом калия в кислой среде. Поместите в пробирку одну каплю насыщенного раствора KClO_3 и 3 капли воды. Добавьте одну-две капли раствора AgNO_3 . Сделайте вывод о растворимости хлората серебра в воде и сопоставьте его со свойствами йодата серебра. В другую пробирку внесите 5—6 капель насыщенного раствора KClO_3 , прибавьте 1—2 кристаллика йода и одну-две капли концентрированной H_2SO_4 . Укрепите слегка наклонно пробирку в штативе. По запаху и по действию выделяющегося газа на йодокрахмальную бумажку определите, какой газ выделяется. Докажите образование в растворе ионов IO_3^- . Для этого по окончании выделения газа 2—3 капли полученного раствора внесите в другую пробирку и добавьте 2—3 капли раствора соли с катионом, дающим осадок характерного цвета.

Свойства галогеноводородов и их производных. Опыт 11. Свойства HF . (Работать под тягой в защитных перчатках!) В тигель внесите немного фторида кальция и несколько капель концентрированной серной кислоты. Быстрее закройте тигель стеклом, половина которого покрыта слоем парафина. Осторожно нагрейте дно тигеля маленьким пламенем горелки в течение 3—5 мин. Дайте тиглю остыть. Стекло ополосните водой, снимите парафин и сравните обе поверхности стекла, дайте объяснение.

Опыт 12. В три пробирки налейте по 2—3 мл концентрированной H_2SO_4 . В первую внесите 0,5 г хлорида калия, во вторую — 0,5 г бромида калия, в третью — такое же количество йодида калия. Наблюдайте за течением реакций. Напишите уравнения реакций, приняв во внимание то, что в зависимости от температуры, силы восстановителя, концентрации серная кислота может восстанавливаться до SO_2 , S , H_2S .

Опыт 13. Изучите растворимость:

а) AgCl , AgBr , AgI , AgF в воде, азотной кислоте и аммиаке;

б) PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , PbF_2 в воде и при нагревании в уксусно-кислой среде.

Опыт 14. Синтез FeCl_3 . Под вытяжным шкафом соберите прибор, руководствуясь схемой (рис. 104). Получите хлор взаимодействием оксида марганца (IV) с концентрированной соляной кислотой. Реакция идет при нагревании. Для реакции возьмите 2 г оксида марганца (IV) и соответствующее рассчитанное количество 36%-ной HCl (плотность $1,18 \text{ г/см}^3$) с учетом 10% избытка.

В тугоплавкую трубку (на расстоянии 6—7 см от ее конца) поместите 0,1 г железной проволоки, очищенной от ржавчины и свернутой

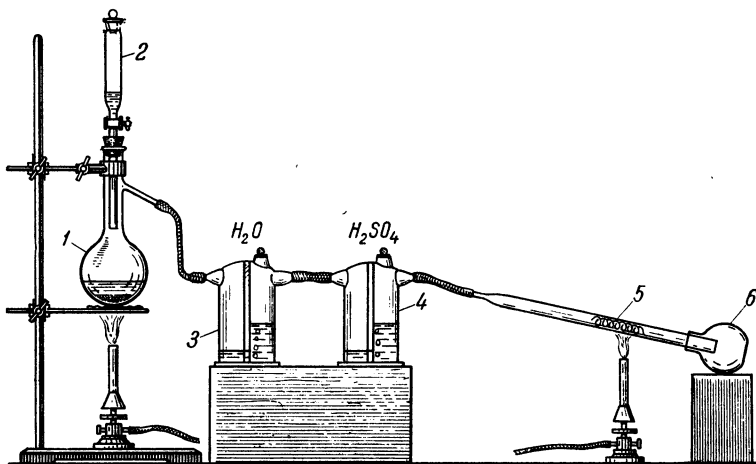


Рис. 104. Прибор для получения хлора и хлорного железа: 1 — колба с реакционной смесью; 2 — капельная воронка с концентрированной соляной кислотой; 3 — промывная склянка с водой; 4 — промывная склянка с концентрированной серной кислотой; 5 — тугоплавкая трубка с железной проволокой; 6 — приемник

в спираль. Поскольку хлор взаимодействует с железной проволокой при нагревании, место трубки, где помещена проволока, необходимо нагревать. Предварительно пропустите ток хлора для вытеснения воздуха из прибора для того, чтобы избежать взаимодействия железа с кислородом воздуха.

Образующийся по реакции хлорид железа (III) в виде бурых паров конденсируется на холодных стенках приемника. Как только закончится реакция, приемник снимите и закройте пробкой. Взвесьте полученный хлорид железа (III) и рассчитайте его выход в процентах от теоретического.

Несколько кристалликов хлорида железа (III) растворите в дистиллированной воде и докажете наличие в растворе ионов Fe^{3+} и Cl^- . Напишите соответствующие реакции.

Вопросы и задачи

1. Почему при получении фтора электролизом используются расплавы, а не растворы фторидов металлов?
2. Почему фтор проявляет степень окисления только (-1) ?
3. Почему соли галогеноводородных кислот в отличие от самих кислот имеют высокие температуры плавления?
4. Как получить HCl и HF в технике и в лаборатории?

5. Как изменяется сила водных растворов кислот в ряду HF, HCl, HBr, HI?
 6. Как получают бромоводород и йодоводород? Почему для их получения непригодны методы получения HCl и HF?
 7. Почему концентрация HCl не бывает выше, чем 37%? Что называется азеотропной смесью?
 8. Какие галиды нерастворимы в воде?
 9. Что называется реакцией диспропорционирования?
 10. Где в практике используются производные HClO?
- Задача 1. 5,85 г NaCl реагирует с концентрированной серной кислотой. Выделившийся газ пропущен через 200 мл 10%-ного раствора AgNO_3 (плотность 1,1 г/см³). Сколько граммов осадка образовалось и сколько граммов AgNO_3 осталось в растворе? Ответ: 14,45 г; 5 г.
- Задача 2. При взаимодействии 17,8 г трехвалентного металла с хлором образуется 54,2 г хлорида MCl_3 . Какой был взят металл для получения хлорида? Сколько граммов MnO_2 и сколько, миллилитров 37%-ной HCl (плотность 1,19 г/см³) нужно взять для получения необходимого количества хлора, если в реакцию вступило 70% хлора? Ответ: 63,71 г; 243 мл.

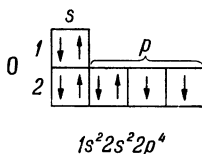
Задание 20

Соединения серы

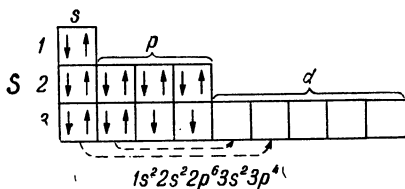
Элементы кислород, сера, селен, теллур и полоний составляют главную подгруппу VI группы периодической системы Менделеева. Валентный слой этих элементов содержит 6 электронов ns^2np^4 , т. е. на 2 электрона меньше, чем у соответствующих элементов нулевой группы.

Структурные схемы и общие электронные формулы атомов кислорода и серы изображаются следующим образом:

O — заряд ядра атома кислорода 8,
главное квантовое число $n=2$,



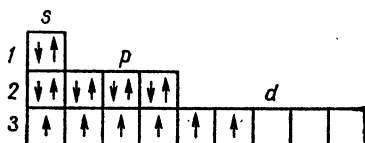
S — заряд ядра атома серы 16,
главное квантовое число $n=3$,



Кислород, по терминологии Менделеева, относится к типическим элементам. Его валентные состояния ограничены возможностью образования двух единичных связей в соответствии с наличием у атома двух неспаренных электронов.

Аналоги кислорода (сера, селен и теллур) имеют свободные квантовые ячейки на d энергетических орбиталях и при возбуждении их атомов способны заполнять электронами d -орбитали. Поэтому S, Se и Te способны проявлять степени окисления +2, +4 и +6, и, как кис-

лород, они проявляют валентность -2 . Атом серы в максимально возбужденном состоянии изображается схемой



Удаление электрона из атома серы требует затраты энергии $\Delta H = +239$ ккал/моль. Присоединение же двух электронов происходит значительно легче:



Поэтому сера и в определенной степени селен и теллур и особенно кислород в бинарных соединениях чаще находятся в состоянии S^{2-} . Для серы такими соединениями будут сульфиды, для кислорода — оксиды. Сера образует соединения ковалентного характера с фтором и кислородом: SF_6 , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} .

В низших валентных состояниях сера входит в состав белков, образуя сульфидные мостики, которые определяют наряду с другими факторами высшую пространственную организацию белковой молекулы в живом организме. Большие количества соединений серы высшей валентности (H_2SO_4) синтезируются и используются в основном в химической промышленности.

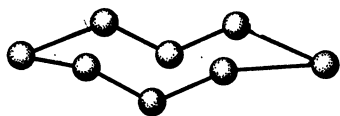


Рис. 105. Пространственная конфигурация молекулы S_8

Селен, теллур и их соединения приобрели большое значение как полупроводниковые материалы.

В настоящем задании предлагается изучить основные свойства свободной серы и ее соединений в разных валентных состояниях.

Молекулы серы состоят из 8 атомов, расположенных не в плоскости, а в пространстве. Пространственная конфигурация молекулы серы имеет вид колец (рис. 105).

Сера существует в виде нескольких модификаций. При комнатной температуре (до $96^\circ C$) устойчива ромбическая модификация. При $96^\circ C$ ромбическая сера превращается в моноклическую, которая при $119,2^\circ C$ плавится. При температуре несколько выше температуры плавления сера представляет собой подвижную желтую жидкость. С повышением температуры выше $160^\circ C$ вязкость возрастает, достигая максимума при $187^\circ C$. Одновременно сера темнеет. В это время кольца серы начинают разрываться, причем концевые атомы сцепляются друг с другом, образуя длинные цепи, содержащие до 10^6 атомов.

При $200^\circ C$ сера похожа на темно-коричневую очень вязкую смолу. Выше $200^\circ C$ цепочки серы рвутся, длина макромолекул уменьшается и вязкость снова уменьшается. Жидкость становится подвижной, но темная окраска сохраняется до $445^\circ C$. При $445^\circ C$ сера кипит, образуя желто-оранжевые пары.

При спектральном изучении строения молекулы серы в газообразной фазе было доказано существование молекул от S_8 до S_2 с преобладанием молекул с четным числом атомов. При температуре выше $2000^\circ C$ пары серы переходят в одноатомное состояние — S .

Для наблюдения за изменением окраски различных состояний серы при нагревании проведите опыт.

Опыт 1. Насыпьте половину пробирки порошком серы, укрепите пробирку в зажиме и медленно нагревайте, время от времени выводя из пламени горелки; наблюдайте происходящие изменения в цвете и вязкости серы.

Сероводород, сероводородная кислота и ее соли — сульфиды. Сероводород — аналог воды. В этом соединении сера проявляет валентность — 2. Раствор сероводорода в воде — слабая двухосновная кислота. Первая и вторая константы электролитической диссоциации:

$$K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 0,87 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 0,79 \cdot 10^{-13}.$$

Как ни мала первая константа диссоциации сероводородной кислоты, она все же в миллиард раз больше константы диссоциации воды ($K_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-16}$).

Поскольку сероводородная кислота H_2S двухосновная, она образует два типа солей: сульфиды $Me^{II}S$ и гидросульфиды Me^IHS .

Опыт 2. Возьмите 1 мл дистиллированной воды и растворите в ней кристаллик сульфида натрия. Испытайте реакцию раствора на лакмус. Что происходит в растворе с сульфидами? Напишите реакцию гидролиза в общем молекулярном и сокращенном ионном виде.

Опыт 3. Осадите сульфиды цинка и меди в двух пробирках из растворов сульфата цинка и сульфата меди несколькими каплями сероводородной воды. Отметьте их цвет и их отношение к кислотам (HNO_3 , HCl). Объясните различное поведение осадков в кислотах, пользуясь понятием произведения растворимости.

Опыт 4. Налейте в пробирки по 4—5 капель солей натрия, кадмия, марганца, закиси железа и трехвалентной сурьмы. Подействуйте на эти растворы сероводородной водой. Напишите уравнения реакций и отметьте цвет образовавшихся сульфидов. Пользуясь центрифугой, отделите выпавшие осадки. К небольшому количеству каждого осадка прилейте 1 н. раствор соляной кислоты. На растворы солей, не образовавших осадков с сероводородом, подействуйте сульфидом аммония. Пользуясь понятием произведения растворимости, объясните различия.

Как можно на основании проведенных опытов классифицировать различные сульфиды?

Восстановительные свойства сероводорода. **Опыт 5.** В 1 мл раствора бихромата калия налейте разбавленную серную кислоту и сероводородную воду. Как изменился цвет раствора? Проведите то же самое с раствором перманганата калия. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, пользуясь электронно-ионными схемами.

Сернистый газ и сернистая кислота. **Опыт 6.** Соберите прибор по рис. 106. Поглотительная склянка 2 содержит концентрированную серную кислоту. Пробирку 3 хорошо высушите и погрузите в охлаждающую смесь из поваренной соли и измельченного льда, взятых в отношении 1:2. Отвесьте 5 г медных стружек, поместите их осторожно в колбу 1 и налейте 30 мл концентрированной H_2SO_4 , закройте колбу и осторожно подогрейте (опыт обязательно проводится в вытяжном шкафу при опущенной стеклянной раме во избежание несчастных случаев.) Через 25—30 мин выньте пробирку из охлаждающей смеси. Вылейте часть полученной жидкости в фарфоровую чашку (тяга!) и наблюдайте.

те ее испарение. Другую часть жидкости растворите в охлажденной до 0°C дистиллированной воде и изучите свойства сернистой кислоты. В сернистой кислоте сера проявляет свои валентные состояния $+4$.

Опыт 7. К небольшому количеству сернистой кислоты прилейте сероводородной воды. В продуктах реакции можно обнаружить только серу и воду. Составьте уравнение взаимодействия H_2SO_3 и H_2S , пользуясь электронно-ионными схемами.

Опыт 8. Получение гидратированного сульфата меди. Налейте в стакан (емкостью 500 мл) 100—150 мл воды, перенесите в нее смесь,

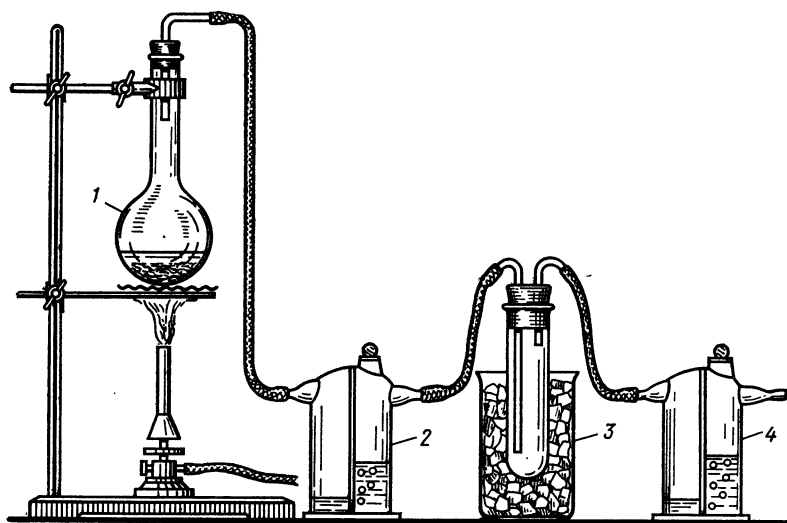


Рис. 106. Прибор для получения диоксида серы

оставшуюся в колбе 1 после реакции взаимодействия с серной кислотой. Смесь осторожно нагрейте до $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$, раствор отфильтруйте через складчатый фильтр в фарфоровую чашку. Фильтрат выпарите на водяной бане до появления кристаллического налета на поверхности жидкости и оставьте кристаллизоваться. После охлаждения фарфоровой чашки поместите ее в лед, непрерывно помешивая образовавшиеся кристаллы сульфата меди стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы перенесите на воронку с фильтром, затем отожмите между листами фильтровальной бумаги и высушите при комнатной температуре.

Полученная соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в больших триклинных кристаллах сине-голубого цвета (посмотрите под микроскопом). В сухом воздухе кристаллогидрат медленно выветривается с поверхности. При 105°C он переходит в тригидрат ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и при 117°C — в моногидрат ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), которые окрашены в более светлые голубые тона; при 220°C теряет воду полностью и переходит в белый порошок безводной соли.

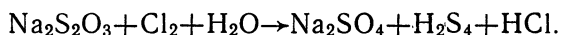
Поместите 0,5 г полученного кристаллогидрата в небольшой тигель. Поставьте его на песчаную баню. В тигель поместите термометр, закрепленный в лапке штатива. Содержимое тигля постепенно нагревайте, следя за показанием термометра. Что наблюдается? Объясните из-

менение окраски соли при постепенной потере кристаллизационной воды. Напишите уравнение реакции.

Опыт 9. Получение тиосульфата натрия. Рассчитайте, какое количество серы нужно взять для взаимодействия с 5 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

На основании таблицы растворимости сульфита натрия приготовьте раствор, в котором содержится взятое количество соли. (При комнатной температуре в 100 г раствора растворяется 25 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.) В маленьком стаканчике растворите взятые 5 г сульфита натрия в 15 мл воды и добавьте рассчитанное количество серы. Смесь нагревайте 30 мин. После этого раствор профильтруйте и охладите при 0°C . Полученные кристаллы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отделите от маточного раствора и посмотрите под микроскопом.

Напишите структурную формулу безводной соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и определите валентные состояния серы. К небольшому количеству полученной соли добавьте немного хлорной воды и откройте образовавшиеся ионы SO_4^{2-} . Напишите электронно-ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции



Вопросы и задачи

1. Назовите аллотропные модификации серы. Каковы температуры фазовых переходов?

2. Что называется критической температурой жидкости?

3. Составьте молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакции гидролиза сульфидов K_2S , Rb_2S и сульфатов CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

4. Пользуясь электронными и электронно-ионными схемами, напишите уравнения для следующих окислительно-восстановительных реакций:

а) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$;

в) $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$;

г) $\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

5. Как называются растворы, в которых произведение концентрации ионов какого-либо труднорастворимого электролита: а) меньше его произведения растворимости, б) равно произведению растворимости?

6. Сернистый газ, получившийся при сжигании 179,2 л сероводорода, пропущен через 2 л 25%-ного раствора гидроксида натрия (плотность $1,28 \text{ г/см}^3$). Каков остаток образовавшейся соли и какова ее концентрация в растворе? Ответ: Na_2SO_3 ; 32,8%.

Задание 21

Соединения азота

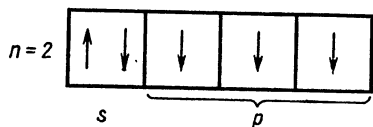
Азот N расположен в главной подгруппе V группы второго периода периодической системы Д. И. Менделеева. Порядковый номер (заряд ядра) азота равен 7. Электронная структура атома азота в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^3$ с тремя $2p$ -электронами с неспаренными спинами, занимающим p_x -, p_y - и p_z -орбитали.

Азот образует большое количество как неорганических, так и органических соединений. В этих соединениях азот — один из наиболее электроотрицательных элементов, его превосходят в этом отношении только кислород и фтор. Соединения азота известны во всех возможных формальных степенях окисления его от -3 до $+5$. Примерами таких соединений являются: NH_3 (-3), N_2H_4 (-2), NH_2OH (-1), N_2 (0),

$N_2O(+1)$, $NO(+2)$, $N_2O_3(+3)$, $NO_2(+3)$, $N_2O_5(+5)$. Такое большое число степеней окисления появляется в результате способности атомов азота образовывать цепи атомов и формировать π -связи между атомами в цепях по аналогии с другими элементами, например с кислородом. По этой причине в соединениях с кислородом азот может проявлять степень окисления $+5$, хотя наличие в атоме азота четырех связывающих орбиталей — одной s - и трех p -орбиталей — позволяет предсказать его четырехвалентность.

В химии азота, как и в химии ковалентных соединений, понятие степени окисления является весьма условным, оно не объясняет природу химической связи, но оказывается полезным при составлении химических уравнений. Степень окисления азота в соединениях неизвестного строения можно определить, если степени окисления других атомов известны.

В соединениях с кислородом и фтором считают, что азот проявляет положительную степень окисления, при этом произвольно предполагают, что кислород и фтор имеют только отрицательную степень окисления. В соединениях с водородом, наоборот, известна только отрицательная степень окисления азота. На основании электронного строения второго валентного уровня ($n=2$) атома азота, которое изображают схемой



можно предсказать три устойчивые степени окисления. Состояния $+3$ и $+5$ возможны, если допустить перемещение при образовании связи трех или соответственно пяти электронов к атому, имеющему большую электроотрицательность. Присоединение трех электронов на внешний p -уровень приводит к степени окисления -3 . В первом случае происходит окисление атома азота, во втором — восстановление.

Таким образом, способность атома азота отдавать электроны или принимать их, выполняя при этом соответственно роль восстановителя или роль окислителя, обусловлена строением электронной оболочки.

В данном задании предлагается ознакомиться с некоторыми методами получения и свойствами азота и его соединений с водородом, кислородом, а также свойствами азотной, азотистой кислот и их солей.

Для азота характерна двухатомная молекула с краткой связью $:N \equiv N:$ и очень высокой прочностью ее. Большая величина энергии диссоциации азота, равная 226 ккал/моль, определяет низкую реакционную способность молекулы. При активации молекулы (нагревание, катализаторы, электрический разряд и др.) азот в реакциях выступает обычно как окислитель и только с фтором и кислородом — как восстановитель.

Опыт. 1. Получение азота. В цилиндрическую пробирку внесите по 1,5—2 мл насыщенных растворов хлорида аммония и нитрита натрия. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите вертикально в штативе, как показано на рис. 107.

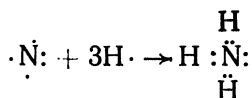
Вторую цилиндрическую пробирку наполните водой и, закрыв от-

верстие пальцем, поместите ее в кристаллизатор с водой, наблюдая за тем, чтобы вода не вылилась из пробирки. Цилиндрическую пробирку с растворами солей хлорида аммония и нитрита натрия осторожно подогрейте маленьким пламенем горелки до начала реакции. Вытесните воздух из прибора выделяющимся газом и после этого подведите конец газоотводной трубки в пробирку с водой. Если реакция идет слишком бурно, нагревание прекратите и охладите реакционную пробирку. Пробирку с собранным газом выньте из кристаллизатора и, перевернув ее вверх отверстием, убедитесь в том, что выделившийся газ — азот. Как это сделать? Напишите уравнение реакции взаимодействия хлорида аммония с нитритом натрия.

Получающийся нитрит аммония — соединение непрочное и разлагается на азот и воду, претерпевая внутримолекулярную реакцию окисления-восстановления. Напишите уравнение этой реакции, отметив окислитель и восстановитель.

В химии и природе большую роль играют соединения азота со степенью окисления его —3. Вступая в соединения с атомами элементов, способными отдавать электроны, атом азота может принять максимальное три электрона на свой внешний уровень (на *p*-орбиталь), дополняя его до октета, согласно схеме: $\dot{\text{N}} + 3e^- \rightarrow \text{N}^{-3}$. При этом проявляются свойства атома азота как окислителя, а сам он восстанавливается, приобретая степень окисления —3.

При образовании молекулы аммиака из элементов азота и водорода, атомы водорода образуют три ковалентные связи с атомом азота за счет неспаренных *p*-электронов, атома, обозначенных точками:



Неподеленная пара электронов и полярность связей N—H обуславливают образование между молекулами NH_3 водородных связей и возможность существования аммиака (в определенных условиях), подобно воде в жидком состоянии.

Молекула NH_3 полярна, является донором электронов, что обуславливает способность молекулы к реакциям присоединения и образование комплексов с другими молекулами, в которых имеются вакантные связывающие орбитали.

Например, в случае реакции аммиака с HCl неподеленная пара электронов атома азота образует связь с протоном H^+ соляной кислоты, который предоставляет свою электронную *s*-орбиталь в общее пользование. Возникает донорно-акцепторная связь, образование которой можно представить так:

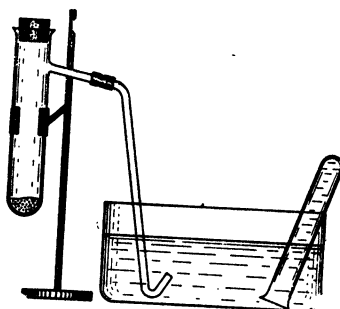
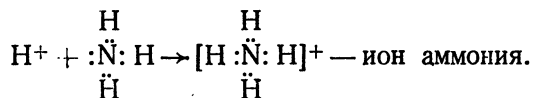
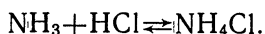


Рис. 107. Получение азота

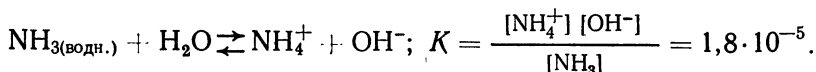
Донором электронов является азот, акцептором — протон. В ионе аммония, имеющем симметричную тетраэдрическую структуру, вновь образованная связь азот — водород ничем не отличается от остальных связей N—H, положительный заряд принадлежит всему иону в целом.

Существует много аммонийных солей, хорошо растворимых в воде, подобно солям щелочных металлов. Соли аммония образуются при непосредственном взаимодействии аммиака с кислотами:



При нагревании все соли разлагаются.

Аммиак хорошо растворяется в воде. Ранее считали, что водные растворы аммиака являются растворами слабого основания NH_4OH — гидроксида аммония. Однако получены данные, указывающие на то, что в водных растворах аммиака нет недиссоциированных молекул NH_4OH . Удастся выделить только кристаллогидраты $\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Поэтому растворы аммиака описывают формулой NH_3 (водн.) и равновесием



Эта реакция протекает потому, что молекула аммиака — лучший акцептор протона, чем молекула воды.

Появление ионов OH^- определяет щелочную среду. При взаимодействии ионов NH_4^+ и OH^- вновь образуются молекулы NH_3 и H_2O , между которыми имеет место водородная связь.

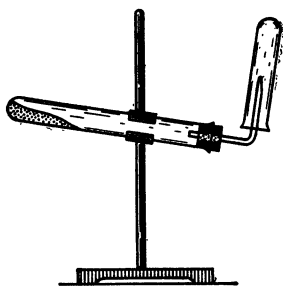


Рис. 108. Получение аммиака

Опыт 2. Получение аммиака и его свойства. Разотрите в ступке смесь, состоящую из 1 г NH_4Cl и 1 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Какой запах обнаруживается? Перенесите смесь в сухую пробирку. Закройте ее пробкой с изогнутой под прямым углом стеклянной газоотводной трубкой и укрепите в штативе так, чтобы дно пробирки было немного выше ее отверстия (рис. 108).

Пробирку со смесью слегка нагрейте горелкой. Через 1—2 мин поднесите к концу газоотводной трубки влажную красную лакмусовую бумажку и по изменению ее цвета убедитесь в выделении аммиака. Поднесите к газоотводной

трубке палочку, смоченную соляной кислотой. Какое вещество образуется в виде белого налета? Напишите уравнение реакции образования аммиака и хлористого аммония.

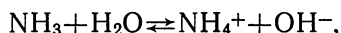
На конец газоотводной трубки наденьте сухую пробирку, перевернутую вверх дном, и наполните ее аммиаком. На каком свойстве аммиака основан такой метод заполнения пробирки?

Прекратите нагревание смеси, снимите наполненную аммиаком пробирку и, не переворачивая ее (почему?), быстро закройте пробирку хорошо подобранной пробкой с вставленной в последнюю стеклянной трубкой с оттянутым концом. Суженный конец трубки должен окантоваться в пробирке. Сохраняя положение пробирки «вверх дном», опустите конец стеклянной трубки в стакан с водой, в которую добавьте

3—5 капель фенолфталеина, и, слегка покачивая пробирку, наблюдайте, как вода «фонтаном» наполняет ее. Почему это происходит? Почему изменяется окраска воды в пробирке? Напишите уравнения реакции взаимодействия аммиака с водой.

При нагревании от 0 до 100°C раствора аммиака растворимость последнего падает почти в 20 раз. Рассмотрите, в каком направлении сместится равновесие в водном растворе аммиака при нагревании, при добавлении к данной равновесной системе: а) соляной кислоты; б) хлористого аммония; в) гидроксида натрия.

Вычислите константу равновесия обратимого процесса



зная, что при 18°C в 0,1 н. растворе аммиака 1,3% его вступает в эту реакцию, образуя ионы аммония (ответ: $K = 1,7 \cdot 10^{-5}$).

Весьма большая растворимость аммиака в воде при низких температурах (один объем холодной воды поглощает свыше 700 объемов аммиака), аналогия в механизме образования ионов аммония и оксония, сходство в поведении жидкого аммиака и воды как растворителей наводят на мысль о возможности существования кристаллоаммиакатов наряду с кристаллогидратами, т. е. о возможности замены молекул воды в кристаллогидратах на молекулы аммиака. В опыте 3 требуется показать такую возможность, действуя на безводный сульфат меди сухим аммиаком.

Опыт 3 (групповой). Рассчитайте, сколько надо взять пентагидрата сульфата меди для получения 1 г безводного вещества. Разотрите в ступке кристаллы пентагидрата сульфата меди в порошок, поместите отвешенное количество в фарфоровый тигель и, прикрыв его стеклом, нагревайте сначала медленно, затем сильнее на пламени горелки до полного обесцвечивания кристаллов.

Параллельно с приготовлением безводного сульфата меди приготовьте смесь хлористого аммония и негашеной извести CaO для получения аммиака. Рассчитайте количества CuSO_4 и NH_3 , необходимые для проведения реакций, условно предполагая, что 1 моль безводного сульфата меди присоединит 5 молей аммиака. Учитывая, что потери аммиака составят 50%, отвесьте в 2 раза больше рассчитанных количеств хлористого аммония и окиси кальция, тщательно их перемешайте и поместите в подготовленную пробирку с отводной трубкой, как на рис. 109. Прикройте смесь, не утрамбовывая, небольшим тампоном из стеклянной ваты (брать пинцетом) и оставшиеся сверху ее $\frac{2}{3}$ свободного пространства пробирки заполните кусочками натронутой извести для осушивания выделяющегося аммиака.

Взвесьте теперь U-образную трубку с безводным сульфатом меди, закрыв предварительно оба конца ее пробками, которые при сборке прибора замените резиновыми трубками. Все части прибора соберите на металлическом стержне, укрепленном горизонтально в лапке штатива над лабораторным столом. На конец стержня наденьте муфту для лапки, крепящей пробирку для получения аммиака. U-образную трубку с CuSO_4 и вторую U-образную трубку, в которой налит тонкий слой вазелинового масла, следует подвесить на стержне с помощью медной проволочки.

U-образная трубка (с маслом) служит индикатором количества непоглощенного аммиака. Нагрев реакционной смеси должен быть таким, чтобы количество непоглощенного аммиака было минимальным.

Все части прибора соединяются с помощью резиновых трубок. Прибор должен быть герметичным. Окончив пропускать аммиак, отсоедините U-образную трубку с CuSO_4 , закройте пробками (теми, которые употреблялись при начальных взвешиваниях) и взвесьте трубку, определите весовое количество поглощенного газа, после чего рассчитайте количество молей аммиака, поглощенного молем сульфата меди.

• Опыт 4. Восстановительные свойства аммиака. а. В пробирку

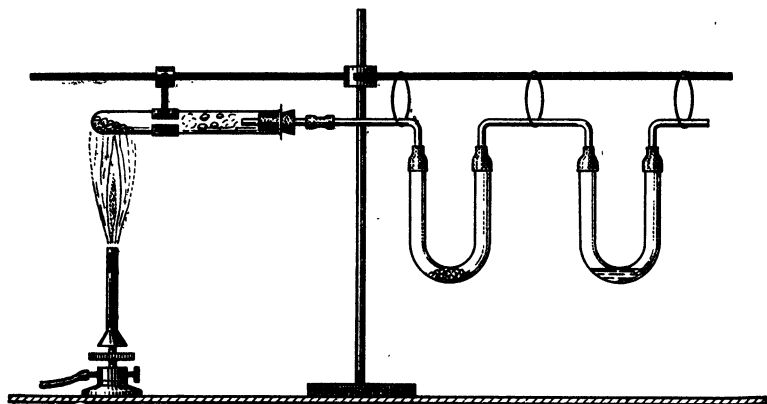
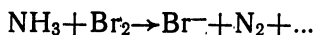


Рис. 109. Прибор для получения кристаллоаммиакатов

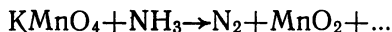
внесите 2—3 капли бромной воды и 1—2 капли концентрированного 25%-ного раствора аммиака. Как изменяется окраска бромной воды?

Напишите уравнение реакции окисления-восстановления между бромной водой и аммиаком, учитывая, что аммиак превращается в свободный азот, атомы брома — в бромид-ионы:



б. Внесите в пробирку 1—2 капли раствора перманганата калия и 3—5 капель концентрированного 25%-ного раствора аммиака. Полученную смесь слегка подогрейте. Как изменяется окраска раствора перманганата?

Напишите уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а перманганат калия в слабощелочной среде восстанавливается до двуокиси марганца MnO_2 :



Производные аммиака — продукты замещения одного, двух или всех трех атомов водорода в аммиаке на атомы других элементов. Замещение возможно как на атомы с высокой электроотрицательностью (галогены), так и на атомы с низкой электроотрицательностью (на металлы), а также на простейшие группы атомов (например, OH , NO_2). Замещение можно представить как реакцию, происходящую в два этапа: 1) отрыв от молекулы аммиака одного атома водорода с образованием радикала NH_2 , который называется амином или аминогруппой; 2) взаимодействие аминогруппы с электроотрицательным атомом, например с хлором, с образованием хлорамина NH_2Cl . Соединение радикала NH_2 с металлом называется амидом, например NaNH_2 — амид

натрия. Соединение двух радикалов NH_2 , т. е. молекулу N_2H_4 , называют гидразином, а молекулу NH_2OH — гидроксиламином. Продукты замещения водорода аммиака на хлор, а именно хлорамин NH_2Cl , дихлорамин NHCl_2 , треххлористый азот NCl_3 (в последнем от аммиака остался только атом азота), легко разлагаются, а треххлористый и трехйодистый азот взрывчаты. Исключение составляет газообразный трехфтористый азот, который устойчив.

Гидразин и гидроксиламин образуются из аммиака в результате реакции окисления. Чем сильнее окислитель, тем достигается большая глубина окисления аммиака. Свободный хлор окисляет все три атома водорода аммиака и образует треххлористый азот. Составьте уравнение этой реакции.

Гидразин получается соединением двух аминогрупп, следовательно, надо окислить только один атом водорода в каждой молекуле аммиака. В этом случае применяют «мягко» действующий окислитель, например разбавленный раствор гипохлорита натрия. Но и этот окислитель может действовать сильнее, чем нужно, и окислять аммиак до свободного азота, если исходные вещества недостаточно чисты и содержат каталитически действующие ионы (например, следы меди).

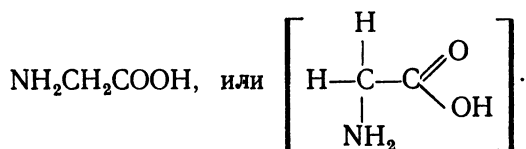
Опыт 5. Окисление аммиака. а. Подберите условия, при которых образуется наименьшее количество азота при смешении раствора аммиака с раствором гипохлорита натрия, меняя для этого температуру растворов, концентрацию реагентов, скорость их смешения, заменяя раствор аммиака раствором хлористого аммония и связывая каталитически действующие примеси добавкой раствора желатины или клея. В каждом отдельном опыте объемы растворов не должны превышать 1—1,5 мл.

б. Составьте самостоятельно уравнения окисления аммиака гипохлоритом натрия до гидразина и до азота.

Гидразин и гидроксиламин сохраняют способность к образованию донорно-акцепторных связей, причем гидразин может присоединить один и два эквивалента кислоты.

в. Составьте формулы ионов гидразония и гидроксиламмония и формулы солянокислых и сернокислых солей.

Среди соединений, в которых содержится аминогруппа, замещающая в молекуле атом водорода, особо важное значение имеют органические аминокислоты. Простейшая из них — аминокислота:

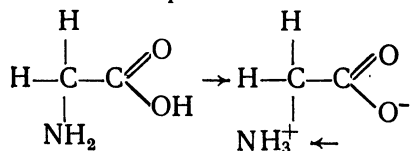


В природе из аминокислот строятся молекулы носителя жизни — белка.

По современным воззрениям всякое вещество, способное отдавать протон, считается кислотой, и всякое вещество, присоединяющее протон, — основанием. В аминокислотах аминогруппа имеет неподеленную пару электронов и может присоединять протон, следовательно, аминокислота представляет основание.

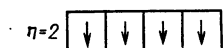
В то же время она является и кислотой, так как имеющаяся в ней карбоксильная группа может отдавать протон. Аммиак присоединяет

«чужой» протон, т. е. протон посторонней молекулы (кислоты), а аминогруппа аминокислоты присоединяет «свой» протон, отдаваемый карбоксильной группой той же самой молекулы, причем внутри самой молекулы образуется соль (внутренняя соль). Образование внутренней соли в аминокислоте происходит по схеме

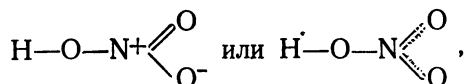


Таким образом, аминокислоты — это и кислоты, и основания, и соли. В зависимости от того или иного значения pH среды аминокислота проявляет себя или как кислота, или как основание, или как соль. Укажите, при каких значениях pH аминокислота будет принимать протоны, при каких — отдавать их и когда ни того, ни другого происходить не будет. Пользуясь этим определением кислоты и основания, укажите, какие из приведенных ниже веществ надо отнести к кислотам и какие — к основаниям: NH_3 , NH_4^+ , H_2O , OH^- , CH_3COO^- , Cl^- .

Азотная, азотистая кислота и другие кислородные соединения азота. Азотная кислота и ее соли принадлежат к наиболее важным кислородным соединениям азота. Формально было принято считать, что азот в молекуле HNO_3 проявляет высшую положительную валентность, равную пяти. Однако для осуществления состояния азота с пятью неспаренными электронами необходимо возбудить и распарить электроны с s-орбитали второго энергетического уровня на третий уровень, что требует большой затраты энергии. Поскольку эта энергия не может быть компенсирована энергией образования химических связей с другими атомами, для атома азота энергетически более выгодно отдача (оттягивание) s-электрона со второго энергетического уровня к другому атому, например, атому кислорода, и образование ионного состояния азота N^+ :



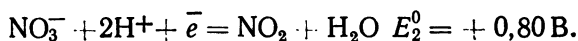
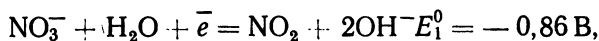
Поэтому в молекуле азотной кислоты следует допустить существование четырех ковалентных и одной ионной связи. Традиционное структурное изображение формулы азотной кислоты $\text{H}-\text{O}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ не отражает точного электронного строения азота. Структурную формулу азотной кислоты сейчас принято писать в виде



так как атомы кислорода, связанные только с азотом, в молекуле равноценны.

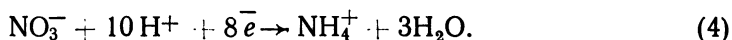
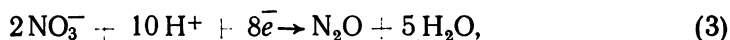
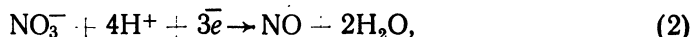
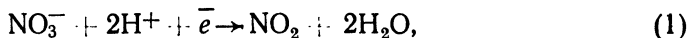
С химической точки зрения азотная кислота — сильная кислота и, кроме того, обладает резко выраженными окислительными свойствами. Состав продуктов восстановления азотной кислоты зависит от концентрации кислоты и восстановительной способности окисляемого

вещества. Влияние ионов H^+ на процесс видно из сравнения нормальных электродных потенциалов реакции восстановления NO_3^- -иона в растворах:



Окислительная способность NO_3^- -иона больше в кислых растворах ($E_2^0 > E_1^0$).

При окислении азотной кислоты возможны следующие изменения степени окисления азота в молекуле:

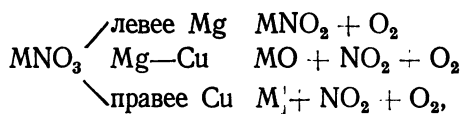


Вместе с тем восстановление NO_3^- -иона до элементарного азота по реакции $2NO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightarrow N_2 + 6H_2O$, $E^0 = 1,25 \text{ В}$ практически не происходит, что связывают с более высокой энергией образования азота по сравнению с другими продуктами реакции.

Различные металлы по-разному восстанавливают азотную кислоту. Металлы, находящиеся в ряду напряжений правее водорода, восстанавливают концентрированную азотную кислоту по схеме (1), а разбавленную — по схеме (2). Более активные металлы (Mg, Ca и др.) восстанавливают концентрированную азотную кислоту по схеме (3). Сильно разбавленная азотная кислота этими же металлами, а также Zn, Fe, Ni, Sn восстанавливается до аммиака, образующего с избытком азотной кислоты соли аммония (схема 4). Восстановление азотной кислоты происходит тем полнее, чем больше она разбавлена. Поскольку процесс восстановления может идти различными путями, следует учитывать, что образующийся по той или иной схеме основной продукт реакции почти всегда содержит примеси других продуктов восстановления.

В концентрированной азотной кислоте чистое железо, хром и алюминий не растворяются по причине образования на поверхности металла плотной пленки соответствующих оксидов (явление пассивирования). Металлы Au, Pt, Ir, Rh, Nb, Ta, W с азотной кислотой не взаимодействуют.

При окислении металлов азотной кислотой образуются соли — нитраты или оксиды, если последние нерастворимы в азотной кислоте. Важнейшее свойство солей азотной кислоты — их способность разлагаться при нагревании. Получающиеся при разложении солей продукты находятся в зависимости от положения металлов в ряду напряжений. Схематически это можно изобразить так:

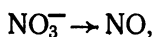


где M — соответствующий металл.

Большинство неметаллов восстанавливают азотную кислоту по схеме (2). Неметаллы (например, сера, уголь, фосфор) окисляются азотной кислотой до соответствующих кислот — серной, угольной и ортофосфорной. Образование кислородсодержащих кислот наблюдается также при реакции концентрированной кислоты с металлами, для которых характерна высокая степень окисления (Re, Ge, Sn).

Опыт 6 (под тягой!). Действие азотной кислоты на неметаллы. Получите серную кислоту. В фарфоровую чашечку положите небольшое количество (на кончике шпателя) порошка серы и добавьте 2—3 мл концентрированной (плотность 1,4 г/см³) HNO₃. Установите чашечку на асбестовую сетку и, перемешивая смесь стеклянной палочкой, нагревайте маленьким пламенем горелки до прекращения выделения двуокиси азота, которая образуется при окислении кислородом воздуха окиси азота, выделяющейся при растворении серы. Повторите операцию растворения с новой порцией азотной кислоты еще два раза, доливая ее каждый раз в предварительно охлажденную чашечку. Добавьте содержимое чашечки водой (20—30 капель), слейте раствор с непрореагировавшей серы в пробирку и убедитесь в образовании серной кислоты. Какой реактив на серную кислоту следует использовать? Образование нерастворимого в кислотах белого осадка свидетельствует о наличии в растворе сульфат-ионов.

Напишите уравнение этой реакции окисления серы электронно-ионным методом, зная, что



Атом азота может терять различное количество электронов, проявляя степень окисления от +1 до +5. Это определяет образование большого количества соединений с такими элементами, как кислород, способный принимать электроны.

Известны следующие кислородные соединения азота: оксид азота (I) N₂O, оксид азота (II) NO, оксид азота (III) N₂O₃, диоксид азота NO₂, оксид азота (V) N₂O₅, в которых степени окисления азота равны соответственно +1, +2, +3, +4, +5. Отдавая электроны, атом азота является восстановителем, сам при этом окисляется.

Опыт 7 (под тягой!). Действие азотной кислоты на металлы. Получите оксид азота (I) и изучите его свойства. В маленькую колбу, снабженную воронкой, поместите 4 г медных стружек. Соберите прибор, как показано на рис. 110.

В промывную склянку (на 1/3) налейте 10%-ный раствор гидроксида натрия. В воронку налейте 25 мл разбавленной азотной кислоты (1:1). Прилейте по каплям из воронки азотную кислоту в колбу с медными стружками. Если реакция идет слабо, рекомендуется подогреть колбу. В реакционной колбе наблюдается изменение цвета газа. Как это объяснить, учитывая, что выделяющийся при реакции оксид азота (II) — бесцветный газ? Каково назначение промывной склянки со щелочью?¹

Выделяющийся газ соберите методом вытеснения воды в 4 цилиндра, для чего газоотводную трубку от прибора подведите в каждый

¹ Оксид азота (II) практически нерастворим в воде и растворах щелочи.

из цилиндров, предварительно заполнив их водой и укрепив в штативе. Газ, собираемый в цилиндры, должен быть бесцветным. Каждый цилиндр под водой закройте стеклом и, вынимая их поочередно, проведите описанные ниже опыты.

Один из цилиндров с оксидом азота откройте на воздухе и наблюдайте побурение бесцветного газа (цилиндр рассматривайте на белом фоне). Что происходит при соприкосновении оксида азота с воз-

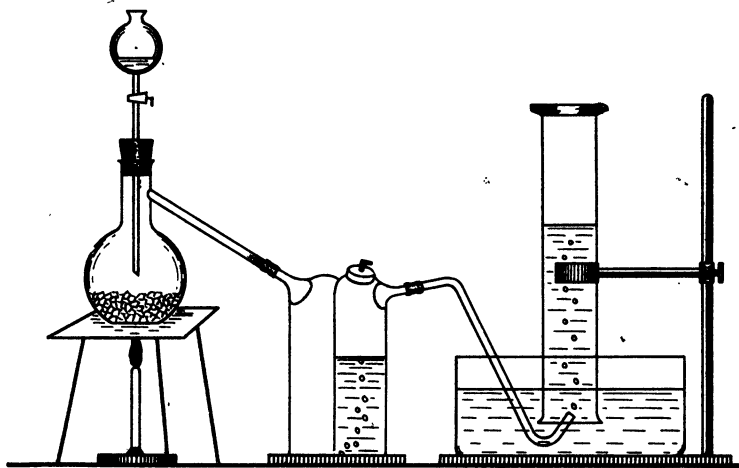


Рис. 110. Прибор для получения NO

духом? Налейте в цилиндр с бурым газом 10 мл воды и взболтайте до полного поглощения водой бурого газа¹. Полученный раствор испытайте с помощью синей лакмусовой бумажки, отметьте изменение окраски. Какова среда раствора? Напишите уравнение реакции окисления оксида азота (II) кислородом воздуха и реакцию взаимодействия диоксида азота с водой.

Газ в оставшихся трех цилиндрах используйте для выяснения способности оксида азота (II) поддерживать горение некоторых веществ (фосфора, серы, лучинки). Лучинку, фосфор и серу внесите в соответствующие цилиндры горящими, используя в двух последних случаях специальные железные ложечки для сжигания. Горение каких веществ поддерживает оксид азота (II)? Какой вывод об окислительной способности оксида азота (II) можно сделать?

В цилиндр, в котором сжигали фосфор, налейте 5 мл воды и взболтайте содержимое. Какова реакция раствора (проба с синей лакмусовой бумажкой)? Какие вещества получались при сгорании фосфора в оксиде азота? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Термическое поведение солей азотной кислоты изучите в опытах 8 и 9.

Опыт 8. Получите оксид азота (I) и изучите его свойства. Оксид азота (I) N_2O , или «веселящий» газ, бесцветен. Получите его разложением расплавленного нитрата аммония NH_4NO_3 . Разложение протекает по схеме



¹ Диоксид азота реагирует с водой и растворами щелочей.

Реакция является внутримолекулярной реакцией окисления-восстановления, укажите окислитель и восстановитель и напишите реакции окисления и восстановления.

Чтобы разложение нитрата аммония шло с образованием указанных веществ, очень важно не перегревать соль выше 170—180°C. Реакция протекает с самоускорением, так как в процессе реакции выделяется теплота, поэтому при ускорении реакции нагрев следует уменьшить, или временно прекратить. При перегреве реакция протекает бурно с образованием азота:



В этом случае реакция может протекать со взрывом. Кроме того, при перегреве возможна термическая диссоциация соли:



Схема прибора для проведения опыта показана на рис. 111. Выделяющийся газ собирают методом вытеснения воды. В предварительно просушенную пробирку поместите 3 г обезвоженного плавлением нитрата аммония. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в кристаллизатор с горячей водой (60—80°C)¹. Цилиндры, в которые будете собирать газ, также заполните горячей водой до краев, накройте их плоскими стеклянными пластинками и поочередно опустите, перевернув вверх дном, в кристаллизатор с горячей водой. В начале опыта, не подводя газоотводную

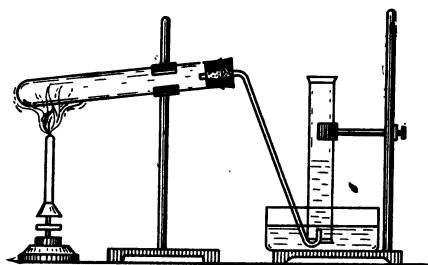
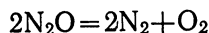


Рис. 111. Прибор для получения N_2O

трубку в цилиндр, осторожно нагрейте реакционную пробирку с нитратом аммония до равномерного выделения газа со скоростью, позволяющей вести отсчет пузырьков на выходе газоотводной трубки. Через 2—3 мин, когда можно считать, что воздух из прибора вытеснен, соберите N_2O в три цилиндра. При замене цилиндров газоотводную трубку обязательно следует вынуть из воды и прекратить нагревание.

Наполненные газом цилиндры закройте стеклянными пластинками и выньте из воды. Испытайте способность собранного газа поддерживать горение фосфора, серы, лучинки. Сера и фосфор вносят в соответствующие цилиндры в малом количестве в железных ложечках для сжигания, предварительно подожженными; лучинка вносится горячей. Каковы окислительные свойства N_2O ? Сравните их со свойствами NO . Напишите реакции горения взятых в N_2O веществ.

Термическое разложение N_2O начинается при 500°C. Все вещества, при горении которых развивается такая температура, будут разлагать газ по реакции

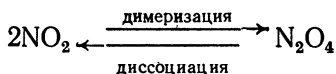


и гореть в выделяющемся кислороде.

Опыт 9. Получение и свойства диоксида азота. Диоксид азота предлагается получить термическим разложением нитрата свинца и изучить его свойства, в частности способность к димеризации.

¹ В одном объеме холодной воды при 20°C растворяется 0,63 объема N_2O .

Димеризация диоксида азота в бесцветный тетроксид азота происходит по реакции



при понижении температуры, т. е. при охлаждении диоксида азота. Равновесие этой реакции при понижении температуры до -10°C почти полностью сдвигается в сторону образования димера N_2O_4 .

Схема прибора для опыта изображена на рис. 112. Соберите прибор, предварительно высушив все его части, включая соединительные резиновые и стеклянные трубки.

Азотнокислый свинец (4—5 г) перед загрузкой в реакционную пробирку смешайте с 2 г кварцевого песка. Полученную смесь поместите

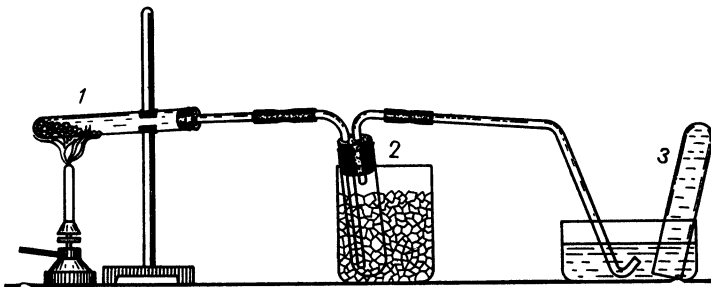


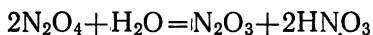
Рис. 112. Прибор для получения NO_2

в пробирку 1, распределив ее на $\frac{2}{3}$ длины пробирки равномерным слоем. Другую, плотно закрытую, сухую пробирку — приемник 2 — погрузите в стакан с охлаждающей смесью. Смесью состоит из толченого льда и поваренной соли, загружаемых послойно (весовое отношение льда к соли должно быть 3:1). Третью пробирку 3 наполните водой и, перевернув ее вверх дном, поместите в кристаллизатор с водой.

Равномерно обогрейте пламенем горелки всю поверхность реакционной пробирки 1, занятой солью, перемещая пламя вдоль пробирки. Следует избегать местных перегревов и расплавления стекла. После вытеснения воздуха из прибора соберите в пробирку под водой другой газ, выделяющийся при разложении нитрата свинца, испытайте его тлеющей лучинкой. Какой это газ?

Проводите опыт получения тетроксид азота до тех пор, пока в охлаждаемом приемнике не накопится ~ 1 мл жидкости, после чего прекратите нагревание. Приемник выньте из охлаждающей смеси, быстро бросьте в него кусок льда. Что наблюдается?

Вследствие образования нестойкого триоксида азота при взаимодействии тетроксид азота и воды (льда) по реакции



бесцветная (или слабо окрашенная в зеленоватый цвет) жидкость в приемнике становится синей.

С водой N_2O_3 образует азотистую кислоту, со щелочью — ее соли; если вылить синюю жидкость в охлажденный раствор гидроксида натрия, синий цвет исчезнет. Составьте уравнения реакции взаимодействия оксида азота (III) с водой и щелочью.

Азотистая кислота и ее соли. В азотистой кислоте HNO_2 азот имеет промежуточное валентное состояние или степень окисления, равную +3, следовательно, азотистая кислота и ее соли (точнее, нитрит-ион NO_2^-) могут вступать в реакции окисления-восстановления как в роли восстановителя, окисляясь при этом до нитрат-иона NO_3^- , так и в роли окислителя, восстанавливаясь до NO или более высоких степеней восстановления.

Опыт 10. а. В пробирку поместите две капли раствора перманганата калия, подкислите его 3—5 каплями 2 н. раствора серной кислоты и затем добавьте несколько капель раствора нитрита калия до обесцвечивания раствора. Объясните причины обесцвечивания раствора. Напишите уравнение реакции взаимодействия между перманганатом калия и нитритом калия в сернокислой среде. Уравняйте его электронно-ионным способом, учитывая, что MnO_4^- переходит в Mn^{2+} , а NO_2^- — в NO_3^- .

б. Внесите в пробирку 3 капли раствора йодида калия, 5 капель 2 н. H_2SO_4 , 5 капель органического растворителя (бензола или хлороформа), к этой смеси прибавьте 2 капли нитрита калия. Встряхните пробирку. Составьте ионное и молекулярное уравнения реакции взаимодействия KI и KNO_2 в сернокислой среде, учитывая, что NO_2^- переходит в NO , а I^- — в I_2 .

Сопоставьте опыты а и б. В каком случае азотистая кислота — окислитель, в каком — восстановитель?

Вопросы и упражнения

1. Прокалили смесь нитрата натрия и нитрата меди. Как разделить вещества после прокаливания?

2. Над нагретым магнием пропустили азот. Какое вещество получается? Что получится, если на продукт реакции после охлаждения его подействовать водой?

3. Из какой соли, содержащей атомы азота, при нагревании выделяется азот, при подкислении раствора образуется смесь NO и NO_2 , при добавлении щелочи — аммиак?

4. Назовите соединения азота в степенях окисления его от —3 до +5.

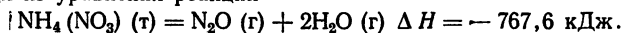
5. Как будет протекать реакция растворения тетроксид азота в воде при избытке кислорода?

6. Какое количество серы и меди растворится в азотной кислоте, если взять в каждом случае по 10 мл концентрированной HNO_3 (плотность 1,4 г/см³)?

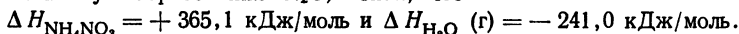
7. Как протекает реакция $\text{FeSO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$? Составьте ионное и молекулярное уравнения этой реакции. Какой из оксидов азота получается в результате этой реакции?

8. Смешано 20 мл 25%-ного раствора аммиака (плотность 0,91 г/см³) с 10 мл 5%-ного раствора его. Определите процентную концентрацию аммиака в полученном растворе. Ответ.: 18%.

9. Исходя из уравнения реакции



вычислите теплоту образования N_2O , зная, что



Что можно сказать о свойства этого соединения?

10. Напишите уравнение реакции взаимодействия цинка с очень разбавленной азотной кислотой. Почему аммиак не выделяется в виде газа?

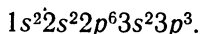
Задание 22

Соединения фосфора

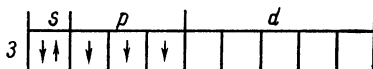
Фосфор — представитель главной подгруппы V группы периодической системы Менделеева. Это типичный неметаллический элемент.

На внешнем энергетическом уровне его атома расположено 5 валентных электронов (2s- и 3p-электронов).

Электронная конфигурация нейтрального атома фосфора описывается формулой



Электроны внешнего энергетического уровня можно также представить, располагая их в квантовые ячейки:



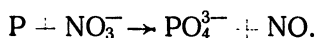
Фосфор, подобно азоту и другим элементам V группы, может находиться в различных степенях окисления от -3 до $+5$, причем $+5$ — наиболее устойчивое валентное состояние фосфора.

В силу своей большой реакционной способности фосфор в природе встречается только в соединениях. Такие фосфорсодержащие минералы, как фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, находятся в виде залежей во многих странах мира.

Соединения фосфора являются необходимой составной частью клеток животных и растений. Исключительно важное значение в биологических процессах, протекающих в живых организмах, имеют органические фосфаты.

Предлагаем проделать следующие опыты.

Опыт 1. В фарфоровую чашечку под тягой внесите 0,5 г красного фосфора и добавьте 10—15 капель концентрированной HNO_3 (плотность 1,4 г/см³). Установите чашечку на водяную баню (под тягой!) и, перемешивая стеклянной палочкой реакционную массу, нагревайте ее до прекращения выделения диоксида азота, который образуется при окислении оксида азота кислородом воздуха. Составьте полное уравнение реакции окисления фосфора азотной кислотой и подберите коэффициенты при помощи электронно-ионной схемы



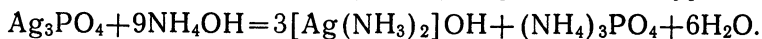
Ортофосфорная кислота получается в виде сиропообразной, почти бесцветной жидкости.

В опытах 2 и 3 проведите качественные реакции на фосфат-ион.

Опыт 2. В пробирку внесите 3—4 капли насыщенного раствора молибдата аммония, одну-две капли азотной кислоты и каплю полученной сиропообразной жидкости. Нагрейте содержимое пробирки на кипящей водяной бане. Пожелтение реакционной жидкости или выпадение желтого осадка говорит о присутствии фосфат-иона. Образующийся желтый кристаллический осадок представляет собой аммонийную соль сложной комплексной фосформолибденовой кислоты $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 12\text{MoO}_3$, которую обычно представляют формулой $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$.

Опыт 3. Возьмите в пробирку 3—5 капель исследуемой жидкости, нейтрализуйте ее раствором соды до слабокислой реакции и только тогда внесите две капли нитрата серебра. Желтый осадок, легко растворимый в азотной и уксусной кислотах, а также в аммиаке, свидетельствует о наличии фосфат-иона. Напишите уравнение реакций взаимодействия с азотной кислотой и объясните процесс растворения этой

соли, пользуясь понятием произведения растворимости. Растворение фосфата серебра в аммиачном растворе протекает по уравнению

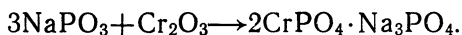
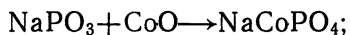


Напишите сокращенное ионное уравнение образования сложного комплексного иона аммиаката серебра.

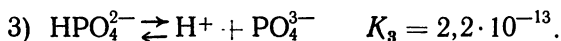
Опыт 4. К трем-пяти каплям раствора двузамещенного фосфата натрия по каплям прилейте раствор магнезиальной смеси $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$. Какой цвет и характер выпавшего осадка? Напишите уравнение реакции образования нерастворимого в воде MgNH_4PO_4 .

Опыт 5. Получение ортофосфатов железа, алюминия и бария. Возьмите по 5 капель растворов FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и BaCl_2 . Прилейте к ним 10 капель раствора Na_2HPO_4 . Содержимое каждой из пробирок разделите пополам и на одну половину подействуйте 2 н. раствором уксусной кислоты, а на другую — 2 н. раствором соляной кислоты. По данным опыта составьте таблицу растворимости фосфатов различных металлов в воде, уксусной кислоте и в минеральных кислотах. Напишите уравнение реакции получения и растворения фосфатов железа, алюминия и бария; объясните процесс растворения, пользуясь понятием произведения растворимости.

Опыт 6. Получение окрашенных перлов. В пробирку насыпьте слой в 5—7 мм соли $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$. Осторожно на пламени горелки расплавьте соль, и после того как окончится выделение паров воды и аммиака, в жидкую массу бросьте крупинку соли кобальта или оксида кобальта. Наблюдайте окрашивание расплавленной массы в синий, характерный для безводных солей кобальта, цвет. Повторите опыт, взяв вместо соединения кобальта соль Cr^{3+} или оксид хрома. Какая окраска получается в этом случае? Метафосфат натрия NaPO_3 , образовавшийся в этих опытах при нагревании $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, взаимодействует с оксидами кобальта и хрома, при этом получают фосфаты или их двойные соли:



Диссоциация фосфорной кислоты и гидролиз растворимых фосфатов. В водном растворе H_3PO_4 диссоциирует ступенчато:



H_3PO_4 , будучи трехосновной кислотой, образует три типа солей, называемых ортофосфатами или просто фосфатами:

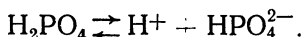
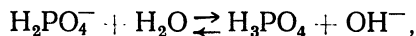
MH_2PO_4 — дигидрофосфаты или однозамещенные фосфаты,

M_2HPO_4 — гидрофосфаты или двузамещенные фосфаты,

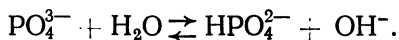
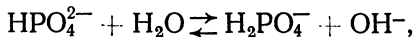
M_3PO_4 — средние или трехзамещенные фосфаты (М — атом одно-

валентного металла). Константы диссоциации H_3PO_4 на второй и третьей ступенях очень малы, поэтому в растворе фосфорной кислоты преобладают ионы H^+ и H_2PO_4^- .

Гидролиз растворимых в воде солей фосфорной кислоты протекает неодинаково. Так, дигидрофосфаты (KH_2PO_4) образуют слабокислую среду. Это объясняется тем, что наряду с гидролизом аниона H_2PO_4^- происходит его диссоциация, причем процессы протекают одновременно по уравнениям



Очевидно, при гидролизе дигидрофосфата превалирует второй процесс. Гидрофосфаты (K_2HPO_4) создают слабощелочную среду, а фосфаты (K_3PO_4) — сильнощелочную:

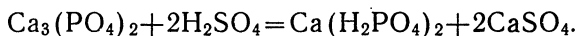


Слабощелочная среда при гидролизе гидрофосфатов HPO_4^{2-} вызвана тем, что образующиеся при этом ионы H_2PO_4^- , в свою очередь, диссоциируют с образованием ионов H^+ , которые связывают ионы OH^- в воду. При гидролизе же трехзамещенных фосфатов образующиеся ионы HPO_4^{2-} диссоциируют очень слабо, поэтому ионы OH^- практически не связываются, и среда является щелочной.

Опыт 7. Для определения pH растворов солей фосфорной кислоты поместите в три пробирки по 5 капель растворов NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 . Определите pH с помощью индикаторов.

Фосфаты кальция. Кислородные соединения фосфора в степени окисления +5 находят широкое применение в качестве удобрений в виде суперфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, диаммофоса $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и т. д.

Природные соединения фосфора (фосфориты и апатиты) содержат третичный фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, который нерастворим в воде и плохо усваивается растениями. Для превращения природных соединений фосфора в растворимое состояние их подвергают обработке серной кислотой, в результате чего образуется суперфосфат, легко усваиваемый растениями:

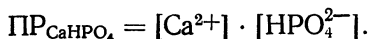


Познакомьтесь с получением и свойствами первичного, вторичного и третичного фосфата кальция на опыте.

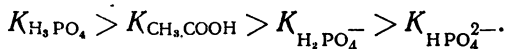
Опыт 8. В три пробирки налейте по 3—5 капель раствора хлорида кальция. В первую добавьте столько же капель раствора дигидрофосфата натрия; во вторую — гидрофосфата натрия; в третью — сначала 3—5 капель гидроксида аммония, а затем гидрофосфата натрия. Напишите уравнения происходящих реакций в молекулярном и ионном виде.

К полученным осадкам CaHPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ прилейте по 5 капель 2 н. уксусной кислоты. Напишите уравнение реакций. Из солей кальция только однозамещенный фосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ растворим в воде; две другие соли CaHPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде практически нерастворимы, но растворяются в кислотах.

Рассмотрим процесс растворения CaHPO_4 в уксусной кислоте. В насыщенном растворе CaHPO_4 произведение концентраций ионов — величина постоянная и равная произведению растворимости:

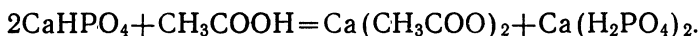


Растворение CaHPO_4 в уксусной кислоте происходит с образованием дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Это объясняется тем, что

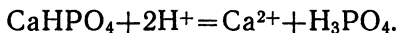


Сравнивая константы диссоциации уксусной и фосфорной кислот, легко убедиться, что константы электролитической диссоциации уксусной кислоты ($1,82 \cdot 10^{-5}$) больше второй K_2 и третьей K_3 константы электролитической диссоциации фосфорной кислоты, но уступают по величине первой константе диссоциации фосфорной кислоты K_1 . Это означает, что уксусная кислота слабее фосфорной, диссоциирующей по первой ступени, но сильнее H_2PO_4^- .

Поэтому при взаимодействии уксусной кислоты с фосфатами щелочноземельных металлов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaHPO_4 происходит растворение этих солей с образованием дигидрофосфатов, но не ортофосфорной кислоты:



При добавлении же к осадку CaHPO_4 более сильной кислоты (HCl или HNO_3) в растворе которой концентрация ионов H^+ значительно больше, растворение двузамещенного фосфата кальция произойдет с образованием и вытеснением более слабой по сравнению с HCl и HNO_3 ортофосфорной кислоты. Растворение CaHPO_4 в кислотах в полной мере согласуется с понятием произведения растворимости: произведение концентраций $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]$ делается меньше $\text{ПР}_{\text{CaHPO}_4}$, и осадок CaHPO_4 растворяется. В последнем случае растворение происходит по уравнению



Опыт 9. Необратимый гидролиз PCl_3 и PCl_5 . а. Налейте в пробирку несколько капель PCl_3 (под тягой!) и наблюдайте образование тумана (гидролиз с парами воды). Поднесите к отверстию пробирки стеклянную палочку, смоченную концентрированным раствором аммиака и наблюдайте образование густого белого дыма. Напишите уравнение реакции.

б. Небольшое количество PCl_5 облейте 5—7 каплями воды (под тягой!). Докажите, что в результате реакции образовались хлороводород и ортофосфорная кислота.

Вопросы

Напишите в молекулярном виде уравнения реакций:

- образования дигидрофосфата, гидрофосфата и фосфата кальция;
- растворения гидрофосфата и фосфата кальция в уксусной и соляной кислотах.

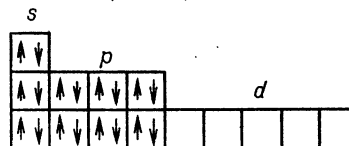
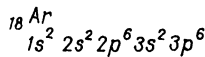
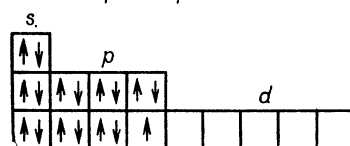
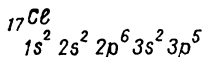
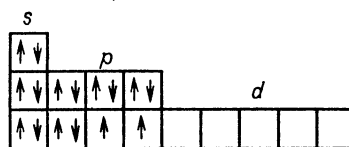
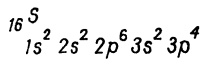
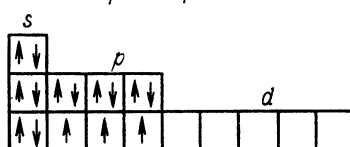
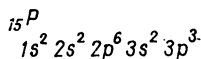
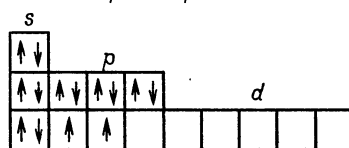
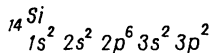
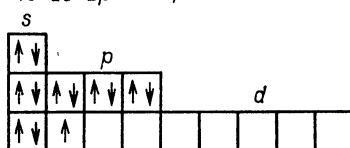
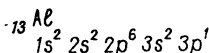
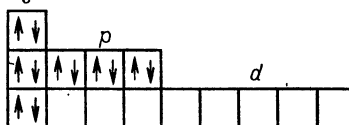
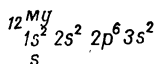
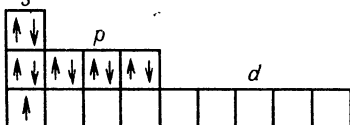
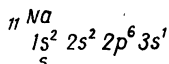
Задание 23

III период периодической системы элементов Менделеева

Для выяснения влияния природы электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне атома, на свойства элементов рассмотрим III период периодической системы элементов Д. И. Менделеева

ева. Известно, что свойства элементов III периода в направлении от Na к Cl изменяются от металлических до неметаллических (от основных до кислотных).

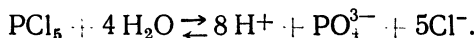
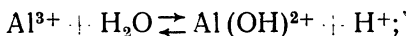
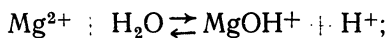
Электронные структуры атомов элементов III периода



Итак, у атомов Na и Mg на внешнем уровне находятся 1 и 2 *s*-электрона (металлы), у атома Al появляется 1 *p*-электрон (амфотерность), у атома Si появляется 2 *p*-электрона (появление кислотных свойств), у атомов P, S и Cl — 3, 4 и 5 *p*-электронов (неметаллы).

Увеличение числа *p*-электронов вызывает уменьшение металлических (основных) и увеличение неметаллических (кислотных) свойств. Убедитесь в этом на опыте, для чего изучите свойства элементов III периода, подтверждающие их металличность и неметалличность, способность вытеснять водород из воды, кислот и щелочей, способность к образованию гидроксидов, обладающих основными, амфотерными или кислотными свойствами.

Для этого проведите синтез хлоридов Mg, Al, P и определите pH полученных из них растворов. Известно, что при растворении хлоридов магния, алюминия и фосфора происходит гидролиз, протекающий по уравнениям:



Концентрация (активность) водородных ионов в растворах характеризует степень гидролиза, и по значению pH можно судить о свойствах кислоты и основания, из которых образовано соединение, и, следовательно, о металлических (основных) и неметаллических (кислотных) свойствах элементов, образующих это соединение. Постройте график зависимости pH от числа электронов внешнего энергетического уровня для элементов III периода. Для характеристики изменения устойчивости хлоридов, воспользовавшись данными табл. 21, постройте график зависимости ΔH_{298}^0 от числа внешних электронов и сделайте вывод об изменениях теплового эффекта образования хлоридов соответственно уменьшению металлических и возрастанию неметаллических свойств элементов.

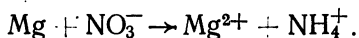
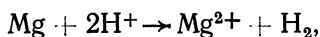
Таблица 21

Изменение энтальпии при образовании соединений из простых веществ при стандартных условиях

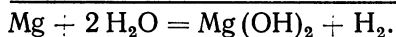
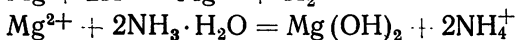
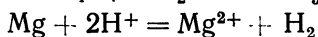
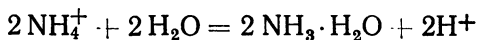
Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль*	ΔH_{298}^0 , кДж/г-экв
NaCl	—410,90	—410,90
MgCl ₂	—641,83	—320,92
AlCl ₃	—697,40	—232,47
SiCl ₄	—671,40	—167,85
PCl ₅	—369,45	— 73,89

* 1 кДж = 0,24 ккал.

Магний. Опыт 1. Положите в 4 пробирки по кусочку магния и в каждую прилейте 1 мл 1 н. раствора соляной, серной, уксусной и азотной кислот. Напишите уравнения реакций, протекающих по схемам:



Опыт 2. Налейте в одну пробирку 1 мл воды, в другую — 1 мл раствора хлорида аммония и бросьте в обе пробирки по кусочку магния. Нагрейте растворы до кипения. Реакции протекают следующим образом:



Опыт 3. В пробирку поместите две капли 1 н. раствора соли магния и две капли 1 н. раствора щелочи. Выпавший осадок разделите на две части, изучите его отношение к кислоте и к избытку ще-

лочи. Напишите уравнение реакции. Какими свойствами обладает $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

Опыт 4. Синтез MgCl_2 . Соберите прибор (рис. 113). В предварительно взвешенной фарфоровой лодочке отвесьте 0,1 г магния. Поместите лодочку в реакционную трубку прибора. Заполните прибор хлором и нагрейте пламенем газовой горелки ту часть трубки, где находится лодочка. Когда реакция начнется, отставьте горелку, пропускающая интенсивный ток сухого хлора. Охладите прибор в токе хлора и

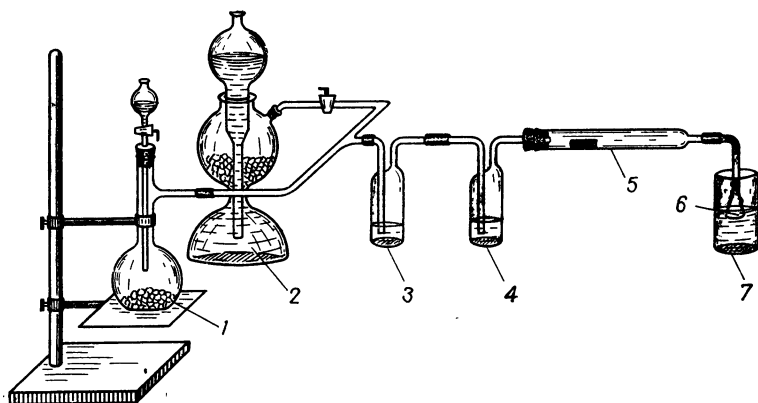


Рис. 113. Прибор для синтеза MgCl_2 : 1 — колба с воронкой для получения хлора (MgO_2 —25 г, количество концентрированной HCl , плотность 1,18 г/см³, вычислите и возьмите избыток 100%); 2 — аппарат Киппа с CO_2 ; 3, 4 — промывалка с концентрированной H_2SO_4 ; 5 — реакционная трубка; 6 — воронка; 7 — стакан с водой

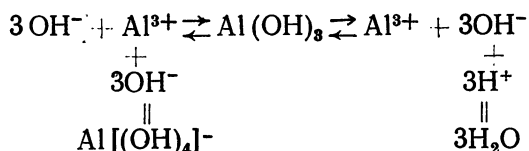
вытесните хлор сухим углекислым газом. Не прекращая пропускать углекислый газ, перенесите полученное вещество в предварительно взвешенную сухую банку, взвесьте и определите выход. Рассчитайте, сколько взять воды для получения 0,5 н. раствора MgCl_2 , налейте воду в стакан и осторожно растворите полученный препарат, после чего определите pH раствора с помощью индикаторов.

Алюминий. **Опыт 1.** В 3 пробирки положите по кусочку алюминия и в каждую прилейте по 1 мл 1 н. раствора соляной, серной и азотной кислот. Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. В пробирку поместите кусочек алюминия и прилейте 1 н. раствор щелочи. Уравнение реакции между алюминием и щелочью может быть записано так: $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$.

натрия
алюминат

Опыт 3. В пробирку поместите две капли 1 н. раствора соли алюминия и две капли 1 н. раствора щелочи. Выпавший осадок разделите на две части и изучите его отношение к кислоте и щелочи. Напишите уравнение реакции. Какими свойствами обладает $\text{Al}(\text{OH})_3$? Объяснить амфотерность $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно, пользуясь следующими уравнениями:



Опыт 4. Синтез AlCl_3 . Соберите прибор (рис. 114). В реакционную трубку поместите 0,1 г алюминия. Заполните прибор хлором и нагрейте пламенем газовой горелки ту часть трубки, где находится алюминий. Ток хлора должен быть сильным. Когда реакция закончится и в приемнике соберется достаточное количество AlCl_3 , охладите прибор в токе хлора. Затем вытесните хлор током сухого углекислого газа. Приемник снимите с трубки и закройте резиновой пробкой. Рассчитайте

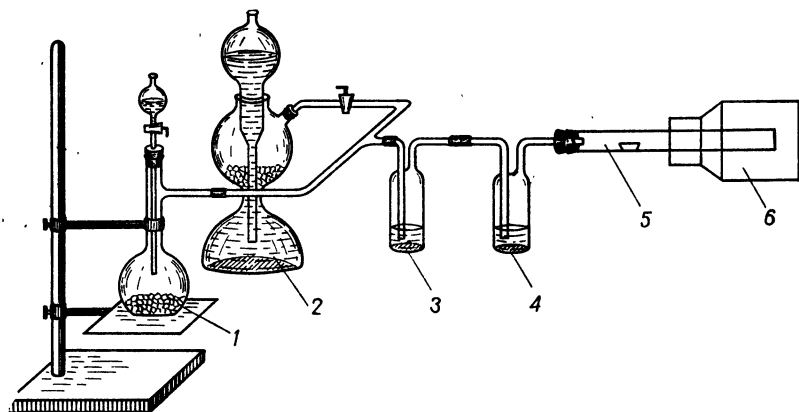
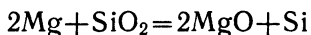


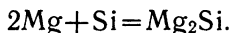
Рис. 114. Прибор для синтеза AlCl_3 : 1 — колба с воронкой для получения хлора (MgO_2 —25 г, количество концентрированной HCl , плотность 1,18 г/см³, вычислите и возьмите избыток 100%); 2 — аппарат Киппа с CO_2 ; 3, 4 — промывалка с H_2SO_4 ; 5 — реакционная трубка; 6 — приемник для AlCl_3

количество воды, необходимое для получения 0,5 н. раствора AlCl_3 , налейте воду в стакан и осторожно растворите в ней AlCl_3 . Определите рН полученного раствора с помощью индикаторов.

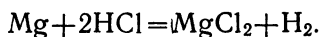
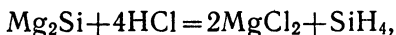
Кремний. *Опыт 1.* Получение кремния. Смешайте 0,5 г сухого кварцевого песка с 0,75 г порошкообразного магния. Смесь высыпьте в пробирку, закрепленную в лапке штатива над листом железа или асбеста. Прогрейте пробирку сначала по всей длине, а затем сильно накалите ее дно. Наблюдайте экзотермический процесс, соответствующий реакциям



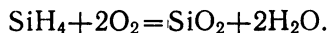
и



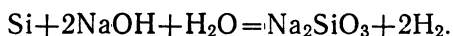
Разбейте пробирку и перенесите продукт небольшими порциями в стакан с 200 мл 24%-ного раствора соляной кислоты. При этом происходят реакции



Кремневодород SiH_4 самовоспламеняется на воздухе с образованием SiO_2 и H_2O :

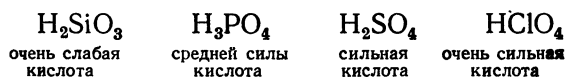


Отфильтруйте полученный осадок кремния. Возьмите в пробирку небольшое количество кремния и прибавьте 5 капель 20%-ного раствора NaOH. Наблюдайте растворение кремния по реакции



Эта реакция может идти при ничтожных концентрациях ионов OH^- , поэтому ее можно рассматривать как разложение воды, а присутствующая в виде следов щелочь играет роль катализатора. Выделение водорода из воды — реакция, присущая металлам. Но металлы, разлагая воду, образуют положительно заряженные ионы. В рассматриваемом же случае Si входит в анион кремниевой кислоты H_2SiO_3 . Ангидрид кремниевой кислоты SiO_2 так же, как и ангидрид угольной кислоты CO_2 , носит кислотный характер.

Сравнение кремниевой кислоты с другими кислородсодержащими кислотами III периода показывает следующее:



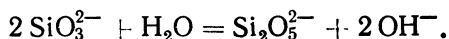
Элементы Si, P, S и Cl находятся здесь в высшей степени окисления. Повышение кислотности от кремниевой кислоты до хлорной вызвано увеличением заряда атома от 14 у Si до 17 у Cl. Чем сильнее связь центральных атомов с атомами кислорода, тем слабее притягиваются ионы водорода.

Таким образом, в химическом отношении кремний обнаруживает и металлические и неметаллические свойства, но неярко выраженные, что соответствует его положению в IV группе периодической системы элементов.

Опыт 2. Изучите свойства солей кремниевой кислоты, для чего в одну пробирку поместите 5 капель раствора Na_2SiO_3 , и определите pH с помощью индикаторов. Результаты показывают, что силикаты подвергаются гидролизу по уравнению



или



В другую пробирку поместите 5 капель раствора Na_2SiO_3 и прибавьте равный объем раствора NH_4Cl . В данном случае в результате связывания ионами NH_4^+ ионов OH^- гидролиз протекает до конца и выпадает осадок метакремниевой кислоты. Напишите уравнение реакции.

Вопросы

1. Напишите три ступени гидролиза AlCl_3 . Какие соли получаются в первых двух реакциях?
2. Объясните причину неустойчивости гидридов SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 и PbH_4 .
3. В каком направлении должна изменяться энтальпия образования SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 ?

Задание 24

IV и V группы периодической системы элементов. Подгруппы германия и мышьяка

Рассмотрим изменение свойств элементов в подгруппах германия и мышьяка. На внешнем энергетическом уровне у атомов этих элементов имеются p^2 - и p^3 -электроны. Какие следует ожидать свойства?

При химических взаимодействиях можно ожидать металлические (восстановительные) свойства для низших степеней окисления и неметаллические (окислительные) свойства в соединениях высших степеней окисления. Физические же свойства рассматриваемых элементов характеризуют их как металлы.

Электронные структуры атомов элементов IV и V групп

Подгруппа
германия

Ge Sn Pb

$_{32}\text{Ge} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

s																	
↑↓	p																
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	d												
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
↑↓	↑	↑															

$_{50}\text{Sn} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2 4d^{10} 5s^2 5p^2$

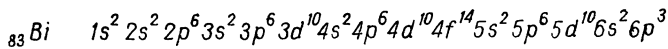
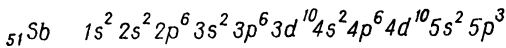
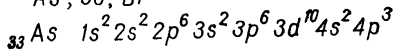
s																	
↑↓	p																
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	d												
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
↑↓	↑	↑															

$_{82}\text{Pb} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$

s																					
↑↓	p																				
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	d																
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
↑↓	↑	↑																			

Подгруппа мышьяка

As, Sb, Bi



The diagram shows a 6x12 grid of cells. The top-left 2x2 area is labeled 's'. The 2x4 area below it is labeled 'p'. The 4x4 area below 'p' is labeled 'd'. The 2x8 area to the right of 'd' is labeled 'f'. Each cell contains either an upward arrow (↑), a downward arrow (↓), or is empty. The arrows are arranged in a pattern that suggests a specific spin configuration across the lattice.

Отметим, что лишний p -электрон у As по сравнению с Ge увеличивает неметалличность элемента, т. е. уменьшает основные свойства гидроксидов. В подгруппах Ge и As с увеличением радиуса атома увеличиваются основные свойства гидроксидов, уменьшаются амфотерность, значение ионизационного потенциала (отдачи электронов), величина наиболее устойчивой степени окисления.

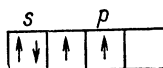
Германий устойчив при степени окисления +4, олово +4, а свинец +2. Уменьшение степени окисления способствует появлению металлических свойств.

• В подгруппе мышьяка также возрастают металлические свойства сверху вниз: As образует амфотерный гидроксид при степени окисления +3 и кислоту при +5, сурьме для тех же степеней окисления соответствуют амфотерный гидроксид и кислоты меньшей силы, а висмуту при степени окисления +5 — кислота, являющаяся сильным окис-

лителем. Она неустойчива, и для нее характерен гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$, обладающий основными свойствами.

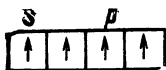
Таким образом, знание электронных структур дает возможность предсказать химические свойства элементов и их соединений. Для этого надо учесть также размеры радиусов атомов и ионов, теплоты образования соединений, ионизационные потенциалы и другие свойства. Однако знание электронной структуры позволяет охарактеризовать и объяснить поведение элементов достаточно точно.

Подгруппа германия (Ge, Sn, Pb). Германий, олово, свинец находятся в главной подгруппе IV группы периодической системы Д. И. Менделеева. На внешнем энергетическом уровне атомов элементов находится по 4 электрона, которые распределяются так:

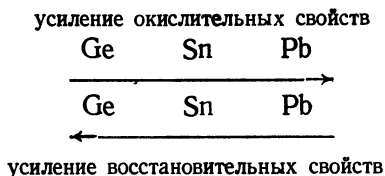


Отсюда видно, что в нормальном состоянии атомы их проявляют степень окисления +2.

При возбуждении атома один из спаренных s -электронов переходит на p -орбиталь. Все электроны становятся неспаренными:

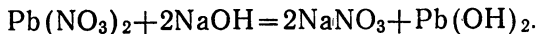
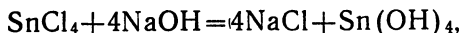


и степень окисления может возрастать до +4. Таким образом, эти элементы проявляют окислительно-восстановительные свойства, которые изменяются в пределах подгруппы следующим образом:

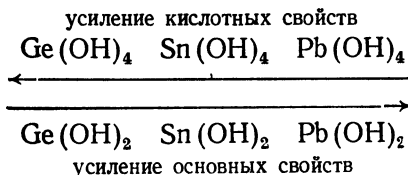


Соединения данных элементов со степенью окисления +2 являются восстановителями, а соединения со степенью окисления +4 будут окислителями.

Элементы подгруппы германия в виде простых веществ — металлы. Они образуют два типа оксидов: ЭO и ЭO_2 . В воде оксиды почти нерастворимы, поэтому их гидроксиды получают действием щелочей на растворы соответствующих солей:



Изменения кислотных и основных свойств можно представить схемами



Гидроксиды H_2SnO_2 и H_2PbO_2 называют оловянистой и свинцовой кислотами, а их соли — станнитами и плюмбитами. Гидроксиды $\text{H}_2\text{SnO}_3(\text{H}_4\text{SnO}_4)$ и $\text{H}_2\text{PbO}_3(\text{H}_4\text{PbO}_4)$ называют оловяной и свинцовой кислотами, а их соли — станнатами и плюмбатами.

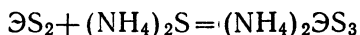
У свинца часто встречаются два смешанных оксидов Pb_2O_3 оранжевого цвета и Pb_3O_4 — сурик ярко-красного цвета. Pb_2O_3 является свинцовой солью метасвинцовой кислоты H_2PbO_3 , а Pb_3O_4 — свинцовой солью ортосвинцовой кислоты H_4PbO_4 , т. е. оба оксида содержат в своем составе атомы свинца разной степени окисления (PbPbO_3 и Pb_2PbO_4).

Ввиду слабости основных свойств гидроксидов германия, олова и свинца их соли с катионами Э^{4+} подвергаются в растворах сильному гидролизу. По физическим свойствам эти соединения напоминают не типичные соли, а аналогичные соединения Si и C .

Характерное свойство соединений ЭГ_4 — склонность к реакциям присоединения. В частности, SnCl_4 образует комплексы с HCl , H_2O , NH_3 и т. д. Устойчивыми являются соли комплексных кислот типа H_2SnG_6 . Соли кислородных кислот для Ge , Sn , Pb со степенью окисления $+4$ малохарактерны.

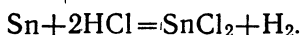
Галоидопроизводные олова и свинца со степенью окисления $+2$ имеют отчетливо выраженный характер солей. Аналогичные соединения германия GeG_2 по свойствам напоминают GeG_4 .

Известны два типа сульфидов — ЭС и ЭС_2 , которые существенно отличаются друг от друга по своему отношению к сернистому аммиону. В то время как на первые он не действует, вторые переводятся в раствор в виде тиосолей:



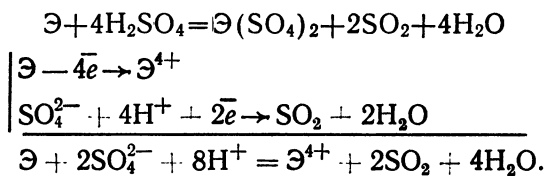
(для свинца тиосоли не характерны).

Различие металлических свойств элементов подгруппы германия проявляется при взаимодействии их с кислотами. Так, соляная кислота не действует на германий. Олово очень медленно растворяется в разбавленной HCl . Концентрированная соляная кислота, реагирует с оловом по схеме



Свинец при взаимодействии с HCl покрывается слоем труднорастворимого хлорида свинца PbCl_2 , препятствующим дальнейшему растворению металла. Разбавленная H_2SO_4 не действует на Ge и Sn .

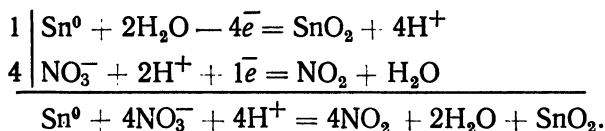
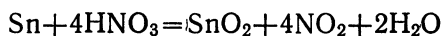
При действии горячей концентрированной серной кислоты реакция протекает по схеме



При действии на Pb разбавленной H_2SO_4 на поверхности свинца образуется пассивирующая пленка PbSO_4 . При больших концентрациях серной кислоты образуется растворимая кислая соль $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ или комплексная кислота $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]$.

Концентрированная азотная кислота при взаимодействии с германием образует осадок гидроксида $x \cdot \text{GeO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$.

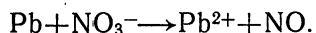
Аналогично происходит взаимодействие с оловом:



При действии на Sn разбавленной азотной кислотой образуется NH_4NO_3 и $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$. При действии HNO_3 на свинец образуется соль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, которая нерастворима в концентрированной азотной кислоте и хорошо растворима в воде. Изучите свойства олова, свинца и их соединений на примере следующих опытов.

Опыт 1. а. Отношение олова к кислотам. В три пробирки положите по кусочку металлического олова и прилейте по 0,5 мл кислот, в первую — соляной (плотность 1,18 г/см³), во вторую — серной (плотность 1,84 г/см³), в третью — азотной (плотность 1,14 г/см³). Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной формах.

б. Отношение свинца к кислотам. В три пробирки поместите по кусочку свинца и прилейте по 5—8 капель 2 н. растворов кислот: в первую — соляной, во вторую — серной, в третью — азотной. Нагрейте пробирки на водяной бане. Во всех ли пробирках протекает реакция? Какой газ выделяется? После охлаждения растворов в каждую пробирку введите по 2—3 капли раствора йодида калия. В какой из пробирок выпал осадок йодата свинца? На основании опыта сделайте вывод, в какой из взятых кислот свинец практически растворяется. Объясните причину различного отношения свинца к кислотам. Напишите уравнения реакций. Растворение Pb в HNO_3 протекает по схеме



Опыт 2. Амфотерность соединений олова и свинца.

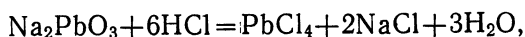
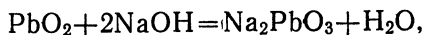
а. Гидроксид олова. Налейте в пробирку 2 капли 1 н. раствора хлористого олова и прибавьте несколько капель 1 н. раствора щелочи. Выпавший осадок разделите пополам и изучите его отношение к кислоте и щелочи. Объясните растворение в кислоте и щелочи, пользуясь схемой равновесия диссоциации амфотерного гидроксида. Напишите уравнения реакций.

б. Получение гидроксида свинца. В две пробирки поместите по 2—3 капли 1 н. раствора соли свинца и добавьте в каждую по несколько капель 1 н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка. В одну пробирку прибавьте 2 н. раствор HNO_3 , в другую — 2 н. раствор NaOH до растворения осадка. Объясните растворение в кислоте и щелочи. Напишите уравнения реакций. В виде каких ионов может существовать свинец в растворе при pH меньше 7 и больше 7? Почему при растворении гидроксида свинца нельзя пользоваться соляной или серной кислотой?

Из проведенных опытов можно сделать вывод: у свинца металлические свойства выражены сильнее, чем у олова.

Опыт 3. Диоксид свинца. В тигелек на микрошпатель поместите немного диоксида свинца и 10—15 капель 40%-ного раствора гидрокси-

да натрия. Тигель поставьте на сетку и нагревайте маленьким пламенем горелки, помешивая содержимое стеклянной палочкой, в течение 2—3 мин. Дайте раствору остыть, перенесите содержимое тигля в пробирку, отцентрифугируйте или дайте осадку осесть. После этого 5—6 капель раствора перенесите капиллярной пипеткой в пробирку и прибавьте по каплям концентрированную соляную кислоту (плотность 1,18 г/см³). Отметьте появление желтой окраски раствора, характерной для тетраоксида свинца, появление осадка хлорида свинца и выделение хлора:



Хлор определите по изменению цвета йодкрахмальной бумажки, поднесенной к отверстию пробирки. Нестойкость PbCl_4 показывает, что для свинца нехарактерна степень окисления +4.

Опыт 4. Гидролиз солей олова и свинца наблюдайте на примере соединений олова.

а. В одну пробирку внесите кристаллик хлорида олова, в другую — кристаллик хлорида свинца. Добавьте 2 мл воды и взболтайте. Наблюдайте, что происходит. Нагрейте содержимое пробирок и отметьте происходящие изменения. Напишите уравнения реакций в ионном виде. Как следует приготовить раствор хлорида олова, чтобы предохранить его от гидролиза при разбавлении водой?

б. Гидролиз SnCl_4 . В пробирку поместите две капли раствора SnCl_4 и прибавьте 5 капель воды:



Наблюдайте гидролиз SnCl_4 , протекающий с образованием комплексной кислоты и выпадением осадка.

Опыт 5. Сульфиды олова и свинца.

а. Сульфид олова (+2). В две конические пробирки внесите по две капли раствора хлорида олова и по 5 капель свежеприготовленной сероводородной воды. Отметьте образование осадка сульфида и его цвет. Отцентрифугируйте осадки и поместите их в две пробирки. Прибавьте к осадку в первой пробирке 3—4 капли свежеприготовленного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, к осадку во второй пробирке — столько же раствора полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Обе пробирки энергично встряхните несколько раз. Отметьте различный результат действия сернистого и полисульфида аммония. Напишите уравнения реакций.

б. Сульфид и тиосоли олова (+4). Внесите в пробирку одну-две капли раствора хлорида олова и 5 капель свежеприготовленной сероводородной воды. Отметьте цвет полученного осадка сульфида олова. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение реакции. Полученный осадок сульфида отцентрифугируйте. Отделите осадок от раствора и к оставшемуся в пробирке осадку прибавьте 5 капель $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Энергично встряхивая пробирку, растворите осадок. Образуется растворимая тиосоли $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$. Напишите уравнение реакции.

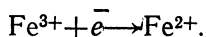
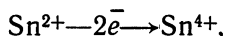
в. Сульфид свинца. В пробирку с двумя-тремя каплями раствора соли свинца (+2) прибавьте столько же свежеприготовленной серово-

дородной воды. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Напишите уравнение реакции.

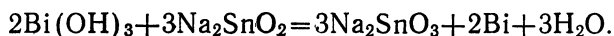
Опыт 6. Галогениды свинца. В две пробирки внесите по 2—3 капли соли свинца. Прилейте в первую пробирку 2—3 капли раствора йодида калия, а во вторую — 2—3 капли 2 н. раствора соляной кислоты. Наблюдайте цвета полученных осадков. Добавьте в каждую пробирку по 3—4 капли дистиллированной воды и слегка нагрейте. Наблюдайте растворение этих солей при нагревании. Дайте растворам охладиться. Наблюдайте появление осадков тех же солей.

Опыт 7. Окислительно-восстановительные свойства соединений олова и свинца. Восстановительные свойства хлорида олова.

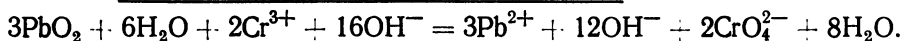
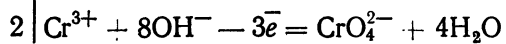
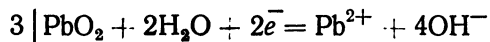
а. В две пробирки прилейте по две капли растворов хлорида трехвалентного железа FeCl_3 и гексациано-III феррата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В обе пробирки добавьте воды, отметьте окраску полученных растворов. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, в другую добавьте 2—3 капли раствора хлорида двухвалентного олова. Как изменилась окраска по сравнению с первоначальной? Реакции протекают по схемам



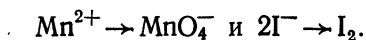
б. В пробирку поместите две капли раствора SnCl_2 и две капли раствора щелочи. Выпавший осадок растворите в избытке щелочи. К полученному раствору Na_2SnO_2 добавьте несколько капель раствора соли висмута и взболтайте. Образующийся белый осадок гидроксида висмута чернеет вследствие восстановления висмута до металла, при этом станнит натрия Na_2SnO_2 окисляется в станнат Na_2SnO_3 :



в. Окислительные свойства соединений свинца. В пробирку поместите один микрошпатель порошка диоксида свинца и 10 капель 40%-ного раствора гидроксида натрия. Пробирку нагрейте на водяной бане. В горячий раствор внесите две капли раствора сульфата хрома и снова нагрейте пробирку. Отметьте появление желтой окраски раствора, характерной для иона CrO_4^{2-} . Напишите уравнения реакций в молекулярном виде:

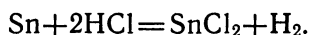


Проверьте окислительные свойства PbO_2 , взяв в качестве восстановителей MnSO_4 и KI . Напишите уравнения реакций, протекающих по схемам



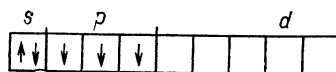
В результате проделанных опытов можно сделать вывод: свойства соединений подгруппы германия в значительной степени определяются размером радиусов атомов в пределах одной группы.

Опыт 8. Получение хлорида олова (+2). 2 г металлического олова растворите при кипячении в 10 мл 20%-ной соляной кислоты:

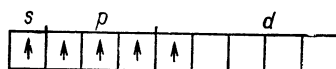


Затем раствор отфильтруйте в стакан, охлаждаемый льдом. Выпадающие при этом кристаллы отделите от раствора на воронке Бюхнера.

Подгруппа мышьяка (As, Sb, Bi). Мышьяк, сурьма, висмут вместе с азотом и фосфором находятся в главной подгруппе V группы периодической системы Д. И. Менделеева. На внешнем энергетическом уровне атомов находятся пять электронов, которые распределяются следующим образом:

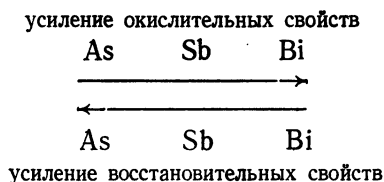


Следовательно, атомы этих элементов в нормальном состоянии проявляют степень окисления +3. При возбуждении атома один из s-электронов переходит на d-орбиталь:



Все электроны становятся неспаренными и степень окисления возрастает до +5.

As, Sb и Bi проявляют окислительно-восстановительные свойства, которые изменяются в пределах подгруппы следующим образом:



Известно, что для мышьяка наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +5, для сурьмы степень окисления +5 несколько менее вероятна, чем +3, а для висмута типичны соединения со степенью окисления +3. Соединения данных элементов со степенью окисления +3 являются восстановителями, а со степенью окисления +5 — окислителями. С уменьшением неметаллических свойств при переходе от мышьяка к висмуту возрастает устойчивость соединений элемента с низшей степенью окисления.

Элементы подгруппы мышьяка в виде простых веществ имеют металлический вид, но обладают большой хрупкостью.

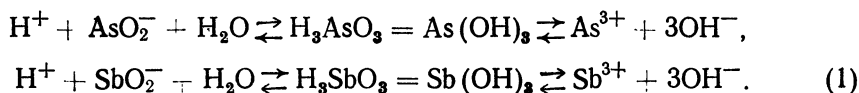
С кислородом мышьяк и сурьма образуют по два оксида As_2O_3 — мышьяковистый ангидрид; As_2O_5 — мышьяковый ангидрид; Sb_2O_3 — сурьмянистый ангидрид; Sb_2O_5 — сурьмяный ангидрид. As_2O_3 обладает амфотерными свойствами, причем кислотные свойства сильнее; As_2O_5 — кислотными. Оксидам соответствуют мышьяковистая H_3AsO_3 и мышьяковая H_3AsO_4 кислоты. Соли мышьяковистой кислоты называются арсенитами, соли мышьяковой — арсенатами.

Все соединения мышьяка ядовиты.

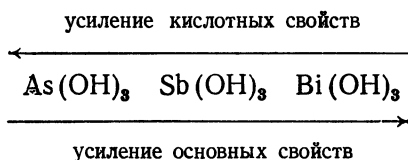
Sb_2O_3 обладает амфотерными свойствами, Sb_2O_5 — кислотными свойствами. Соли сурьмянистой кислоты H_3SbO_3 называются антимионитами, соли сурьмяной — H_3SbO_4 или $\text{HSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которую можно изобразить в виде комплексного соединения $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ — антимионитами.

В степени окисления +5 висмут образует соли висмутовой кислоты — висмутаты, являющиеся сильными окислителями. Для висмута типичны соединения, в которых он имеет степень окисления +3, — оксид Bi_2O_3 и гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

Напомним, что гидроксиды мышьяка и сурьмы для степени окисления +3 обладают амфотерными свойствами. Напишем уравнения их диссоциации:

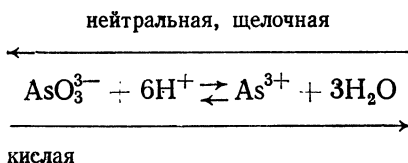


Изменения кислотных и основных свойств можно изобразить схемами:

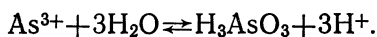


В ряду $\text{As}(\text{OH})_3$ — $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — $\text{Bi}(\text{OH})_3$ происходит усиление основных свойств, связанное с увеличением радиуса иона и усилением металлических свойств.

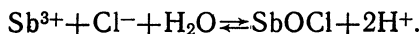
Особенность элементов мышьяка и сурьмы в том, что они в нейтральных растворах своих соединений образуют главным образом анионы, например AsO_3^{3-} или AsO_2^- , AsO_4^{3-} , но не катионы As^{3+} , As^{5+} . Так, в растворе мышьяковистой кислоты равновесие смещается вправо в кислой среде и влево в нейтральной или щелочной средах:



Хлориды мышьяка, сурьмы и висмута подвергаются в водных растворах гидролизу:

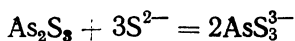


Гидролиз SbCl_3 и BiCl_3 протекает с образованием основных солей:

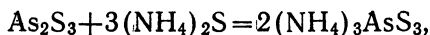


Соединения мышьяка и сурьмы, в которых они находятся в виде катионов, — сульфиды — получают осаждением сероводородом из растворов солей при $\text{pH} < 3$. В этих условиях концентрации ионов мышьяка и сурьмы возрастают настолько, что $[\text{As}^{3+}]^2 \times [\text{S}^{2-}]^3 > \text{IP}_{\text{As}_2\text{S}_3}$, и тогда выпадают осадки As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 . Сульфиды мышьяка и сурьмы при взаимодействии с растворимыми сульфидами Na_2S , K_2S ,

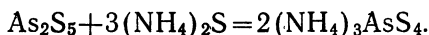
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2^1$ образуют тиосоли или сульфосоли, т. е. соли тиокислот, например:



или



или

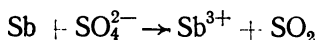


Различие металлических свойств мышьяка, сурьмы и висмута проявляется при взаимодействии их с кислотами.

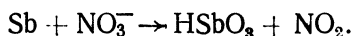
Экспериментальная часть

Опыт 1. Отношение сурьмы и висмута к кислотам.

а. В две пробирки внесите по 1—2 кусочка сурьмы и добавьте в одну 2—3 капли концентрированной H_2SO_4 , в другую — 5—6 капель концентрированной HNO_3 . Нагрейте пробирку на водяной бане. Отметьте выделение газа в обеих пробирках. В пробирке с серной кислотой происходит растворение с образованием $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, в пробирке с азотной кислотой — выпадение осадка сурьмяной кислоты. Напишите уравнения реакций, протекающих по схемам



и



б. В две пробирки положите по кусочку металлического висмута. Добавьте в одну пробирку 3—5 капель концентрированной H_2SO_4 , в другую — концентрированной HNO_3 . Как протекает реакция при комнатной температуре? Осторожно нагрейте обе пробирки на водяной бане. Наблюдайте растворение висмута в обеих пробирках. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в обоих случаях получаются соответствующие соли висмута +3. На основании этих опытов сделайте вывод о том, как изменяются неметаллические свойства при переходе от мышьяка к висмуту.

Опыт 2. Гидроксиды сурьмы и висмута.

а. Гидроксид сурьмы. В две пробирки поместите по 3—4 капли раствора SbCl_3 и добавьте в каждую несколько капель 2 н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Отметьте цвет осадка и напишите уравнения реакций. В одну из пробирок внесите несколько капель раствора соляной кислоты, в другую — несколько капель гидроксида натрия. Отметьте растворение осадка в обеих пробирках. Напишите уравнения реакций и объясните, как сместится равновесие в уравнении диссоциации (1) при добавлении кислоты и щелочи.

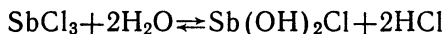
б. Гидроксид висмута. Получите $\text{Bi}(\text{OH})_3$ взаимодействием 3—4 капель раствора соли висмута и 2 н. раствора NaOH . Испытайте растворимость осадка в 2 н. растворе HNO_3 и 2 н. растворе щелочи. В обоих ли случаях растворяется осадок? Напишите в молекулярной и ион-

¹ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ — полисульфид аммония.

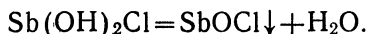
ной формах уравнения реакций получения гидроксида висмута и растворения его в кислоте.

Сделайте на основании проделанных опытов вывод об изменении свойств гидроксидов при переходе от мышьяка к висмуту.

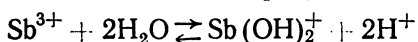
Опыт 3. Гидролиз SbCl_3 и BiCl_3 . В пробирку налейте 3—5 капель насыщенного раствора SbCl_3 и сильно разбавьте водой. Появляется осадок хлороксида сурьмы SbOCl , растворимый в кислотах. Сначала в результате реакции гидролиза



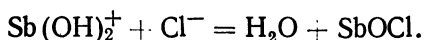
образуется основная соль $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Эта соль, однако, неустойчива и по мере образования сейчас же распадается на SbOCl и воду:



Хлорид антимонила SbOCl — соединение антимонила или стибила, т.е. одновалентного радикала SbO^+ , — образуется следующим образом:



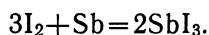
и далее



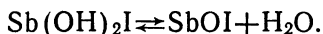
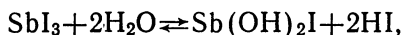
Замените в пробирке раствор SbCl_3 раствором BiCl_3 и наблюдайте выпадение белого осадка $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ при разбавлении раствора водой. Напишите уравнения реакции гидролиза BiCl_3 с образованием основной соли и реакции ее разложения с отщеплением молекулы H_2O и образованием BiOCl .

Для ознакомления со свойствами галогидопроизводных соединений синтезируйте трийодид сурьмы.

Опыт 4. Получение трийодида сурьмы (работайте под тягой!). Растворите в фаторовой чашке 1 г йода в 5 мл бензола и внесите в полученный раствор вычисленное теоретическое количество порошкообразной сурьмы

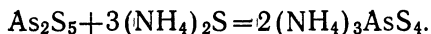
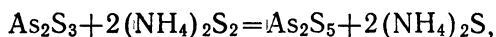


По окончании реакции удалите выпариванием бензол и оставьте раствор с трийодидом сурьмы под тягой. Перенесите образовавшееся вещество в бюкс. Испытайте отношение трийодида сурьмы к воде:



Опыт 5. Сульфиды и тиосоли мышьяка и сурьмы.

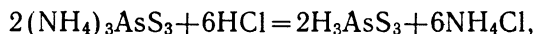
а. Сульфиды мышьяка. В пробирку налейте несколько капель Na_3AsO_3 , прибавьте 2—3 капли 2 н. раствора HCl и 5—8 капель свежеприготовленной сероводородной воды. Отметьте желтый цвет выпавшего осадка As_2S_3 . Осадок отцентрифугируйте, отделите от раствора и разделите на три части: к одной прилейте несколько капель раствора сульфида аммония, к другой — полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, к третьей — раствора NaOH . Наблюдайте растворение осадка. Действие полисульфида аммония можно представить уравнениями



Получающееся соединение $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ называется тиаарсенатом натрия. При действии на As_2S_3 щелочей или аммиака получаются соли мышьяковистой и тиомышьяковистой кислот:



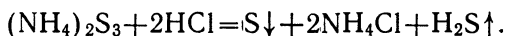
б. Разложение тиосоли мышьяка. В пробирку налейте 4—5 капель полученного раствора тиаарсенита и прибавьте несколько капель 2 н. раствора HCl до выпадения осадка As_2S_3 . Соли тиокислот — устойчивые соединения; их натриевые, калиевые и аммонийные соли хорошо растворимы в воде. Наоборот, свободные тиокислоты весьма неустойчивы и легко разлагаются с образованием сульфида и сероводорода:



в. Прибавьте к раствору SbCl_3 2—3 капли 2 н. раствора HCl и 5—8 капель раствора H_2S . Отметьте ярко-оранжевый цвет выпавшего осадка сульфида сурьмы Sb_2S_3 . Испытайте растворимость осадка в сульфиде аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и полисульфиде аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Напишите уравнения реакций.

г. Разложение тиосоли сурьмы. В пробирку налейте 4—5 капель полученного раствора тиаантимонита и прибавьте несколько капель 2 н. HCl до выпадения осадка Sb_2S_3 . Напишите уравнение реакции.

Параллельно сделайте реакцию с одним полисульфидом аммония и сравните внешний вид осадков. В этом случае в результате разрушения полисульфида аммония выделяется свободная сера

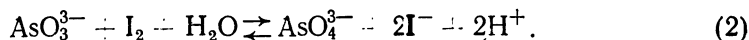


Опыт 6. Сульфид висмута.

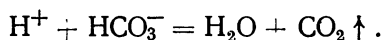
а. Получение Bi_2S_3 . В две пробирки поместите по 2—3 капли раствора соли висмута и прибавьте 3—4 капли сероводородной воды. Отметьте цвет осадка. Напишите уравнение реакции. В одну пробирку прибавьте 4—5 капель сульфида аммония. Наблюдается ли растворение осадка? Образует ли висмут тиосоли? Объясните различное отношение сульфидов мышьяка, сурьмы и висмута к избытку сульфида аммония. Сделайте вывод о нарастании основных свойств сульфидов при переходе от As_2S_3 к Bi_2S_3 на основе изменений в строении атома при переходе от As к Bi , а также на основе увеличения ионных радиусов в подгруппе сверху вниз.

б. Растворение Bi_2S_3 в HNO_3 . К сульфиду висмута добавьте несколько капель концентрированной HNO_3 . Напишите уравнение реакции растворения осадка Bi_2S_3 в HNO_3 в электронно-ионном виде, учитывая, что процесс сопровождается окислением сульфида висмута в сульфат висмута и восстановлением азотной кислоты до оксида азота.

Окислительно-восстановительные свойства соединений мышьяка и висмута. *Опыт 7.* а. Восстановительные свойства As_3^{3-} . К трем каплям раствора Na_3AsO_3 прибавьте несколько кристалликов NaHCO_3 и хорошо перемешайте стеклянной палочкой. Когда соль растворится, добавьте одну каплю раствора йода. Наблюдайте обесцвечивание раствора:

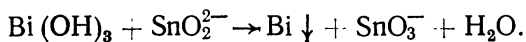


Добавление NaHCO_3 способствует смещению равновесия слева направо в результате реакции

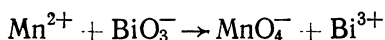


Написать уравнение реакции (2) в электронно-ионном виде.

б. Окислительные свойства Bi. В пробирку поместите две капли раствора SnCl_2 и прибавьте 5—6 капель 2 н. NaOH до полного растворения выпавшего вначале осадка гидроксида олова. К полученному раствору станнита добавьте одну каплю раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Наблюдайте выпадение черного осадка металлического висмута и напишите уравнение реакции, протекающей по схеме



в. Окислительные свойства BiO_3^- . В пробирку налейте одну-две капли раствора MnSO_4 , 2—3 капли 2 н. раствора HNO_3 и прибавьте один микрошпатель висмута натрия NaBiO_3 . Наблюдайте появление красно-фиолетовой окраски. Напишите уравнение реакции, протекающей по схеме

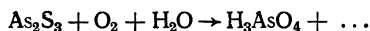
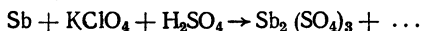


в электронно-ионном виде, ионной и молекулярной формах.

Таким образом, изучение свойств элементов подгруппы мышьяка и их соединений приводит к выводам о влиянии природы электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне (p -электронов), а также относительных размеров атома на кислотные, основные и окислительно-восстановительные свойства.

Вопросы

1. Что такое тиокислоты и тиосоли? Какими свойствами они обладают?
2. Сколько литров сероводорода выделится при взаимодействии 20 г $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ с соляной кислотой?
3. Сколько миллилитров 0,5 н. раствора I_2 требуется для окисления 450 мл 0,1 н. раствора Na_3AsO_3 ?
4. Закончите уравнения реакций:



Задание 25

Хром

Теоретическая часть

В побочную подгруппу шестой группы периодической системы Д. И. Менделеева входят металлы хром, молибден, вольфрам и уран. Атомы всех этих d -элементов имеют по шесть валентных электронов: один располагается на орбитали наружного энергетического уровня s^1 (за исключением атома вольфрама s^2), остальные 5 электронов — на предпоследнем энергетическом уровне d^5 .

Отличие свойств рассмотренных элементов побочных подгрупп от свойств элементов главных подгрупп связано с тем, что элементы по-

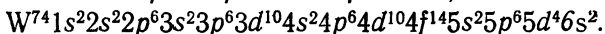
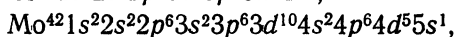
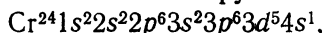
бочных подгрупп расположены в середине больших периодов периодической таблицы. В больших периодах начиная с третьего элемента у атомов элементов появляются электроны на d -орбитали предпоследнего энергетического уровня. Соответственно увеличению порядкового номера растет число d -электронов у атомов элементов. Так, у скандия Sc один электрон на d -орбитали, а у хрома Cr 5 электронов на d -орбитали, в то время как на последнем уровне по-прежнему остается по одному (Cr, Mo) или два (Sc, W и др.) электрона.

При переходе слева направо от одного элемента к другому, т. е. с увеличением порядкового номера, наблюдается медленное изменение химических свойств — уменьшение металлических и нарастание кислотных свойств. Малое число электронов во внешнем энергетическом уровне и низкий ионизационный потенциал обуславливают металлические свойства этих элементов и их соединений с низкой валентностью. Таким образом, свойства простых веществ и свойства соединений двух- и трехвалентных хрома, молибдена, вольфрама резко отличаются от свойств халькогенов и их соединений с низшей валентностью.

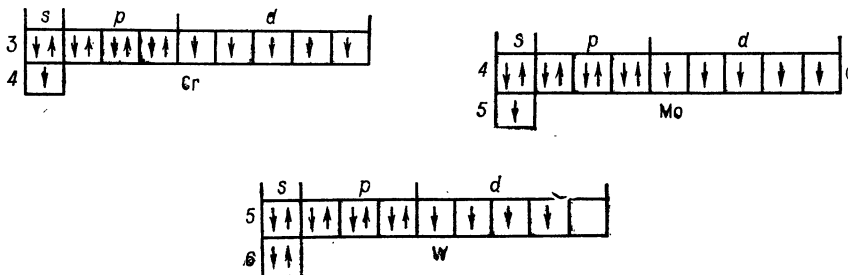
В образовании ковалентных связей с высшей степенью окисления принимают участие электроны предпоследнего недостроенного энергетического уровня — d -электроны. Известно, что хромовый ангидрид CrO_3 — аналог серного ангидрида SO_3 . Таким образом, различие свойств соединений элементов с высшей степенью окисления главной и побочной подгрупп сглаживается.

Для рассматриваемой группы металлов, как и для большинства соединений переходных металлов, весьма характерным является их цвет, причем последний зависит не только от атомного номера данного металла, но и от его окислительного состояния и в известной мере от кислотного радикала, с которым соединяется данный металл. Можно считать установленным, что цвет таких соединений зависит от наличия незаполненного электронами предпоследнего энергетического уровня, который содержит не 18, а только 13 электронов (сверхоктетная структура).

Расположение электронов на энергетических уровнях в атомах элементов шестой группы побочной подгруппы таково:



Строение внешних энергетических уровней имеет вид



Все три элемента способны проявлять несколько валентных состояний, однако у хрома наиболее устойчивыми являются 3 и 6, а у молибдена и у вольфрама — только 6.

Хром — главный представитель побочной подгруппы VI группы. Атом хрома, отдавая электроны, легко переходит в раствор в виде положительного иона. В электрохимическом ряду напряжений хром стоит между цинком и железом. Стандартный потенциал хрома в контакте с раствором хрома со степенью окисления +3 равен $-0,71$ В. Поэтому хром способен вытеснять металлы (Pb, Bi, Cu, Hg) из растворов их солей. Он вытесняет также водород из кислот, на чем основана растворимость хрома в кислотах. Концентрированная и разбавленная азотная кислота и царская водка при комнатной температуре на хром не действуют. Эти кислоты переводят хром из активного состояния в состояние нереакционной способности, называемое состоянием пассивности.

Состояние пассивности, появляющееся у определенных металлов, отличается тем, что металлы в этом состоянии ведут себя, подобно благородным металлам. Пассивированные металлы устойчивы относительно реагентов, с которыми взаимодействуют в нормальном состоянии, они обнаруживают также более высокий потенциал растворения, чем в нормальном состоянии. Для сильно пассивированного хрома стандартный потенциал был найден равным $+1,2$ В по отношению к нормальному водородному электроду. Существенное различие между активным и пассивированным хромом проявляется при анодном растворении под действием электрического тока: активный хром переходит в раствор в виде ионов Cr^{2+} , т. е. в низшее валентное состояние, в котором он может существовать; пассивированный хром при растворении образует ионы CrO_4^{2-} , т. е. находится в высшем валентном состоянии. Хром, а также некоторые другие металлы пассивируются уже при хранении на воздухе.

Явление пассивности различные авторы объясняют по-разному. Одни приписывают его образованию оксидного поверхностного слоя; другие предполагают, что пассивность должна обуславливаться физическим изменением металла; третьи считают, что пассивность вызывается тонким слоем кислорода, адсорбированным металлом; четвертые объясняют различие активного и пассивного состояний разной электронной конфигурацией атомов или ионов, находящихся на поверхности металла.

Активирование пассивированных металлов легко происходит главным образом под действием протонов, при нагревании в атмосфере водорода, при воздействии кислот и при воздействии восстановителей (особенно водородом в момент выделения) и катодной поляризации.

Экспериментальная часть

Для изучения свойств металлического хрома и его соединений различной валентности выполните опыты.

Опыт 1. Возьмите небольшое количество металлического хрома, растворите его в 2 н. растворе соляной и серной кислот. Напишите уравнения реакций. Затем к полученным растворам солей хрома Cr^{2+} прибавьте небольшое количество (4—5 капель) 2 н. раствора NaOH. Наблюдайте цвет полученного гидроксида состава $\text{Cr}(\text{OH})_2$ и его переход в гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в результате действия кислорода воздуха. Напишите уравнение окисления Cr^{2+} до Cr^{3+} .

Изучите также действие разбавленной концентрированной азотной кислоты на металлический хром. Наблюдайте пассивирующее действие

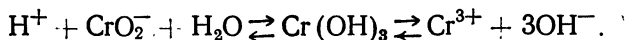
азотной кислоты. Обработанный азотной кислотой хром теряет способность растворяться в разбавленных соляной и серной кислотах, даже при кипячении. Проверьте это на опыте. Работайте под тягой и в присутствии преподавателя.

Возьмите обработанный азотной кислотой кусочек хрома, промойте его в стакане с водой (сначала водопроводной, затем дистиллированной), перенесите в пробирку с 2 н. раствором соляной кислоты. Растворения хрома не наблюдается. Однако если кипятить достаточно долго раствор соляной или серной кислоты с погруженным кусочком хрома, то можно наблюдать переход от пассивного состояния хрома в активное, причем вытеснение водорода из кислоты сначала еле заметно, и вдруг оно проявляется с такой силой, что вся жидкость вспенивается. Если теперь заменить горячий раствор кислоты на холодный, то выделение водорода продолжается. Если же вновь погрузить металл в азотную кислоту, выделение водорода тотчас прекращается.

Соединения хрома со степенью окисления +2. В химических соединениях хром проявляет положительную степень окисления 2, 3 и 6, но более устойчивые — 3 и 6. Недостроенная *d*-орбиталь у атома хрома обуславливает особые свойства его соединений. Хром образует с кислородом ряд окислов. Моноксид хрома CrO не был выделен в свободном состоянии, но гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ известен. Это амфотерное вещество темно-бурого цвета, нерастворимое в воде, но легко растворимое в кислотах. На воздухе влажный $\text{Cr}(\text{OH})_2$ быстро окисляется с образованием $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (опыт 1). Соединения хрома со степенью окисления +2 очень неустойчивы, но в присутствии сильных восстановителей Cr^{3+} можно перевести в состояние со степенью окисления, равной двум (Cr^{2+}). Убедитесь в этом на следующем опыте.

Опыт 2. Налейте в пробирку 5—6 капель раствора сернокислого хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и добавьте такое же количество концентрированной соляной кислоты, несколько крупинок цинка и несколько капель бензола или толуола. Наблюдайте изменение окраски раствора. Органический растворитель добавляется в качестве индифферентного защитного слоя от доступа кислорода воздуха. Напишите уравнения протекающих химических реакций.

Соединения хрома со степенью окисления +3. При постепенном прибавлении щелочи к раствору солей хрома +3 образуется серо-зеленый осадок — гидроксид хрома. Гидроксид хрома +3 — амфотерный электролит, и в растворе его имеет место равновесие



Познакомьтесь на опыте с амфотерными свойствами $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

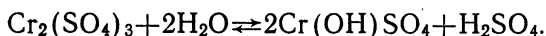
Опыт 3. Налейте в пробирку 4—5 капель раствора сульфата хрома и прибавьте две капли 2 н. раствора NaOH или KOH . Осадок вместе с раствором перемешайте и разлейте поровну в две пробирки. В одну пробирку прибавьте 5—6 капель 2 н. раствора H_2SO_4 , в другую пробирку прилейте избыток (5—6 капель) 2 н. раствора NaOH или KOH . Содержимое каждой пробирки тщательно перемешайте стеклянной палочкой до полного растворения осадка. Напишите уравнения реакций, пользуясь приведенной выше схемой, объясните переход метакромистой кислоты HCrO_2 в хромит натрия.

Амфотерные свойства гидроксида хрома можно связать с наличием *d*-валентных электронов у атома хрома. По мере увеличения числа единичных валентных связей повышается степень окисления, следова-

тельно, наблюдается ослабление основных и усиление кислотных свойств.

Хромиты щелочных металлов, как соли, образованные сильным основанием и слабой метахромистой кислотой, в водном растворе подвергаются гидролизу. Убедитесь в этом на опыте.

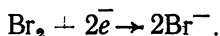
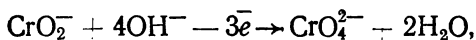
Опыт 4. Налейте в пробирку полученный в опыте 3 раствор хромита, опустите пробирку в микробаню с кипящей водой (не рекомендуется нагревать раствор щелочи на голом огне). Дайте объяснение происходящему явлению. Гидролиз солей хрома III, образованных сильными кислотами, сопровождается увеличением концентрации ионов H^+ в растворе и образованием основных солей; это первые стадии процесса гидролиза, который в данном случае не доходит до конца:



Гидролиз же сульфида и карбоната хрома протекает полностью с образованием гидроксида хрома и сероводородной и угольной кислот соответственно.

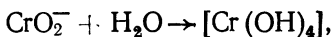
Хром, находясь в степени окисления +3 в щелочной среде, в присутствии окислителя легко переходит в окислительное состояние, равное шести. Познакомьтесь с этим свойством соединения хрома на опыте.

Опыт 5. Налейте в пробирку несколько капель раствора сульфата хрома, прибавив двунормальный раствор NaOH или KOH до полного растворения осадка, а потом еще 5 капель избытка щелочи и 4—5 капель бромной воды. Нагрейте пробирку, опустив ее в микробаню. Опыт проводите осторожно (щелочные растворы склонны к перегреванию и могут выплеснуться). Напишите полное уравнение окисления хромита в хромат с помощью электронно-ионной схемы



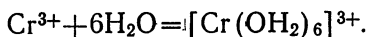
Отметьте цвет исходного и вновь образовавшегося растворов.

Комплексные соединения хрома. Для трехвалентного хрома характерно образование двойных и комплексных солей. Координационное число Cr^{3+} во всех комплексных соединениях равно шести. Однако при растворении триоксида хрома в щелочах образующийся хромит-ион из-за сильной гидратации переходит в комплексный ион $[Cr(OH)_4]^-$:



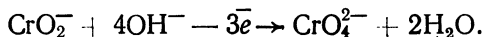
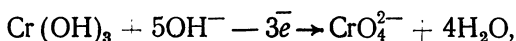
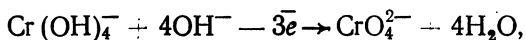
в котором координационное число хрома равно четырем.

Ион Cr^{3+} в растворах в свободном состоянии не существует даже в сильно кислых растворах из-за чрезвычайно сильной гидратации, приводящей к образованию гексаакваиона $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$:

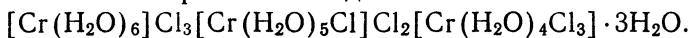


В комплексном ионе $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ координационное число хрома равно шести и ион Cr^{3+} находится в октаэдрическом окружении. Ион $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ благодаря высокой прочности связи с атомами кислорода воды проявляет слабые кислотные свойства и является достаточно прочным. Однако в щелочных растворах, когда разрушаются прочные

гидратные оболочки, 3-валентный хром легко окисляется до 6-валентного:



Хлорид хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образует кристаллы различных видов, цвет которых изменяется от фиолетового до зеленого:

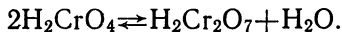
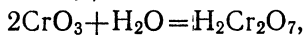
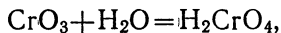


сине-фиолетовый темно-зеленый светло-зеленый

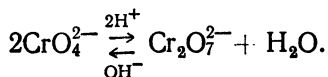
Эти три соединения имеют один и тот же химический состав, но разное строение и являются так называемыми гидратными изомерами. Изомерия их обусловлена различным расположением молекул воды между внутренней и внешней сферами комплексов. В растворах устанавливается равновесие между тремя различными гидратами хлорида хрома, соответственно между их ионами, причем состояние равновесия зависит как от температуры, так и от концентрации и состава изомеров. При комнатной температуре и в разбавленных растворах в основном присутствует сине-фиолетовый хлорид, в очень концентрированных растворах — зеленый. При нагревании равновесие сдвигается в сторону образования темно-зеленого хлорида хрома. Посмотрите, как протекают эти реакции на опыте.

Опыт 6. В две пробирки положите по несколько кристаллов хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в каждую прилейте 4—5 капель воды. Одну пробирку с раствором хлорида нагрейте на микробане до изменения окраски раствора, вторую оставьте в качестве контроля без нагревания. Отметьте изменения в окраске растворов, которая зависит от наличия в этих растворах комплексных ионов; напишите их состав в зависимости от изменения температуры опыта.

Соединения хрома со степенью окисления +6. При растворении в воде хромового ангидрида могут образоваться хромовая кислота H_2CrO_4 и двуххромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Соли хромовой кислоты называются хроматами, а соли двуххромовой кислоты — бихроматами. Ионы CrO_4^{2-} окрашены в растворах в желтый цвет, а ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — в оранжевый. В растворах ионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ существуют в равновесии. Если изменить pH раствора, то равновесие может смещаться в ту или другую сторону согласно схеме



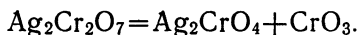
Убедитесь в этом на опыте.

Опыт 7. В пробирку налейте несколько капель раствора хромата калия K_2CrO_4 и прибавьте 2—3 капли 2 н. раствора H_2SO_4 . Отметьте изменение цвета раствора. К полученному раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавьте 2 н. раствора NaOH или KOH до изменения цвета раствора. Напиши-

те уравнения происходящих процессов в молекулярном и ионном виде.

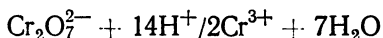
Хроматы щелочных металлов, магния, цинка и меди хорошо растворимы в воде, хромат стронция SrCrO_4 плохо растворим, а хромат ртути HgCrO_4 полностью гидролизует. Трудно растворимы хроматы бария, марганца и серебра BaCrO_4 , MnCrO_4 , Ag_2CrO_4 . Убедитесь в этом на опыте.

Опыт 8. Налейте в пробирку 3—4 капли раствора K_2CrO_4 , в другую — такое же количество раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и в обе пробирки прибавьте по 2—3 капли раствора AgNO_3 . Наблюдайте в обоих случаях образование огненно-красного осадка хромата серебра, при этом нитрат серебра выделяет из раствора хромата калия сразу огненно-красный осадок хромата серебра, а с бихроматом калия сначала образуется красно-бурый, малоустойчивый осадок $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который разлагается по уравнению



В обе пробирки с осадком Ag_2CrO_4 прилейте несколько капель 2н. раствора HNO_3 . Объясните процесс растворения в азотной кислоте, пользуясь понятием произведения растворимости.

Соединения, в которых хром находится в максимальной степени окисления, являются сильными окислителями. Наибольшей окислительной способностью обладают хромат калия K_2CrO_4 и бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Стандартный восстановительный потенциал E системы



равен +1,33 В.

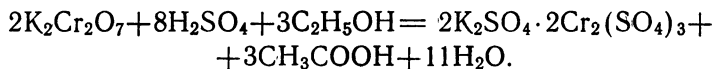
Познакомьтесь с окислительными свойствами соединений хрома со степенью окисления +6 на опыте.

Опыт 9. В три пробирки налейте по несколько капель раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 2 н. раствора H_2SO_4 . В первую пробирку прибавьте сероводородную воду до изменения цвета раствора, во вторую — сернистую кислоту до изменения цвета раствора и в третью — раствор FeSO_4 также до изменения цвета раствора. Напишите соответствующие уравнения окислительно-восстановительных реакций, пользуясь электронно-ионным методом расчета, учитывая, что восстановление иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в кислой среде протекает до ионов трехвалентного хрома.

Докажите возможность этих реакций, используя стандартные восстановительные потенциалы. По таблице определите, будет ли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде окислять хлорид-ионы.

Восстанавливая бихромат калия спиртом, можно получить хромовые квасцы. Убедитесь в этом на опыте.

Опыт 10. 5 г бихромата калия растворите в стакане в 50 мл дистиллированной воды. К раствору прилейте полуторное (по сравнению с теоретическим) количество концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см³). Раствор охладите ледяной водой и по каплям прилейте в него спирт при перемешивании, следя за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше 40°C. Спирт следует взять в избытке на 30—50% больше по сравнению с вычисленным по уравнению реакции

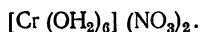
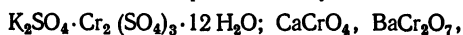


По окончании реакции смесь охладите и оставьте кристаллизоваться. На следующем занятии выпавшие кристаллы хромовокалиевых квасцов отделите от жидкости и высушите фильтровальной бумагой. Рассмотрите их под микроскопом и зарисуйте. Докажите, что в состав полученных кристаллов входит K^+ (по окрашиванию пламени), Cr^{3+} и SO_4^{2-} .

Вопросы

1. Какое положение занимает хром в периодической системе элементов Д. И. Менделеева? Напишите электронную формулу атома хрома, объяснив аномалию в распределении электронов на подуровнях.

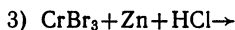
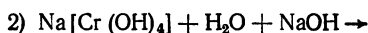
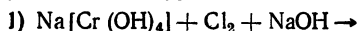
2. Определите степень окисления хрома в следующих соединениях:



3. Как получают хром в промышленности?

4. Как изменяются свойства оксидов и гидроксидов разных степеней окисления хрома?

5. Составьте полные уравнения реакций и подберите коэффициенты с помощью электронно-ионных уравнений для следующих реакций:



Докажите возможность протекания реакций 3 и 4, используя стандартные восстановительные потенциалы.

6. Напишите уравнения реакций получения:

а) бихромата калия из хромата калия;

б) бихромата калия из трихлорида хрома.

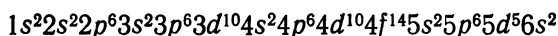
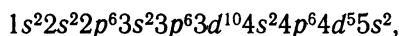
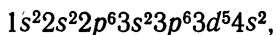
Задание 26

Марганец

Теоретическая часть

Марганец Mn, технеций Tc и рений Re составляют побочную подгруппу VII группы периодической системы Д. И. Менделеева — подгруппу марганца. В периодической системе все три элемента расположены в середине больших периодов и относятся к числу переходных металлов.

Электронные структуры атомов марганца, технеция и рения представлены следующими электронными формулами:



соответственно.

Строение внешних энергетических уровней имеет вид

	s	p	d	
3	↑↑	↑↑↑↑	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	нормальное состояние
4	↑↑			
3	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	возбужденное состояние
4	↑	↑		

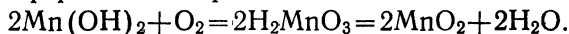
В возбужденном состоянии максимальное число электронов, участвующих в образовании химической связи, доходит до семи. Например, марганец с кислородом образует пять оксидов, обладающих различными свойствами. Увеличение степени окисления Mn от двух до семи сопровождается усилением кислотных и ослаблением основных свойств оксидов. Оксид марганца (II) MnO — основной оксид; оксид марганца (III) Mn_2O_3 также проявляет основные свойства; диоксид марганца MnO_2 — наиболее устойчивый при обычных условиях оксид, обладающий амфотерными свойствами; оксид марганца (VI) MnO_3 (в свободном виде не получен) и оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — кислотные оксиды. Последним трем оксидам соответствуют следующие кислоты и соли: марганцоватистая кислота H_2MnO_3 и соли — манганиты; марганцовистая кислота H_2MnO_4 и соли — манганаты; марганцевая кислота $HMnO_4$ и соли — перманганаты.

Малое число электронов на внешнем уровне (s-подуровень) и низкий ионизационный потенциал обуславливают металлические свойства марганца, технеция, рения и основные свойства их соединений с низкой степенью окисления. Как и галогены, элементы подгруппы марганца могут проявлять высшую степень окисления +7. При этом в образовании химической связи участвуют два s- и пять d-электронов. Свойства полученных соединений, например Mn_2O_7 и $HMnO_4$, имеют сходство со свойствами соединений хлора — Cl_2O_7 и $HClO_4$.

Экспериментальная часть

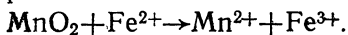
Соединения марганца в степени окисления +2 неустойчивы и легко под влиянием окислителей переходят в более устойчивые соединения марганца. Убедитесь в этом на опыте.

Опыт 1. К четырем—шести каплям раствора $MnSO_4$ прилейте 3 капли 2 н. раствора $NaOH$ или KOH . Образовавшийся осадок вместе с раствором перемешайте и разделите на две пробирки. Одну из них поставьте в штатив и наблюдайте постепенное изменение цвета раствора вследствие образования марганцоватистой кислоты H_2MnO_3 под действием атмосферного кислорода:



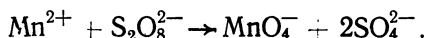
В другую пробирку прилейте для ускорения окисления несколько капель бромной воды. Напишите уравнение реакции. Убедитесь, что H_2MnO_3 проявляет окислительные свойства, для чего проведите следующий опыт.

Опыт 2. В пробирку с осадком, полученным в опыте 1 после окисления бромной водой, прилейте по несколько капель 2 н. растворов H_2SO_4 и $FeSO_4$. Схема реакции:



Напишите полное уравнение реакции. Пользуясь величиной восстановительных потенциалов, подтвердите возможность этой реакции. Сделайте вывод о свойствах соединений марганца со степенями окисления +2 и +4, подтверждая их выполненными опытами. Прodelайте еще один опыт, связанный с окислением марганца со степенями +2 до +7.

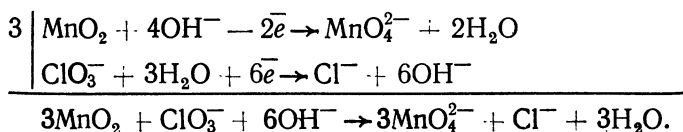
Опыт 3. В пробирку возьмите 2—3 капли раствора сернокислого марганца, добавьте туда 5—6 капель раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, одну каплю 2 н. раствора H_2SO_4 , две капли раствора AgNO_3 (для ускорения реакции) и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте красно-фиолетовую окраску раствора. Схема реакции:



Напишите молекулярное уравнение реакции.

Получение и свойства манганата. В соответствии с электронной структурой атома соединения марганца в степени окисления +6 менее устойчивы, чем в степени окисления +7. Поэтому манганаты как неустойчивые соединения синтезируют непосредственно перед проведением опыта.

Опыт 4. Получение манганата (под тягой!). В железный тигель поместите 0,5 г хлората калия, 1 г твердого гидроксида калия, последний берите осторожно щипцами. Смесь осторожно расплавьте на пламени горелки. Затем внесите 1 г MnO_2 и продолжайте нагревание, помешивая расплав железной проволокой, до появления зеленого окрашивания. По охлаждении расплава растворите его в 8—10 мл воды. Реакция образования манганата может быть представлена следующими электронно-ионными уравнениями:



Напишите уравнение этой реакции в молекулярном виде.

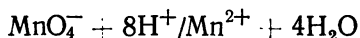
Можно ожидать, что MnO_4^{2-} проявляет и окислительные и восстановительные свойства.

Опыт 5. Свойства манганата. Полученный в опыте 4 зеленый раствор разлейте в три пробирки. В первую прибавьте несколько капель хлорной воды, во вторую — несколько капель раствора сернистой кислоты, а в третью — 2 н. раствора серной кислоты до изменения цвета раствора во всех случаях. Напишите соответствующие уравнения реакций и подберите к ним коэффициенты, пользуясь следующими электронно-ионными схемами:

- а) $\text{MnO}_4^{2-} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^- + 2\text{Cl}^-$,
- б) $\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$,
- в) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$.

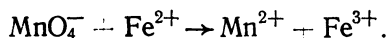
Отметьте, какие свойства (восстановителя или окислителя) проявляет манганат в реакциях а) и б). Обратите внимание на то, что в реакции в) один ион MnO_4^{2-} — окислитель, а другой ион MnO_4^{2-} — восстановитель. Это реакция самоокисления-самовосстановления, или диспропорционирования.

Окислительные свойства перманганата. Все соединения, в которых марганец находится в высшей степени окисления, являются очень сильными окислителями. Наибольшей окислительной способностью обладает перманганат-ион MnO_4^- . Стандартный восстановительный потенциал E° системы



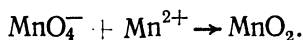
равен +1,51 В.

Опыт 6. Налейте в пробирку по 5—6 капель раствора KMnO_4 и 2 н. раствора H_2SO_4 , затем прибавьте по каплям раствор FeSO_4 до обесцвечивания перманганата:



Восстановителем для иона перманганата могут быть ионы Mn^{2+} . Убедитесь в этом на опыте.

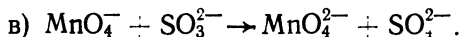
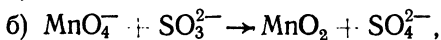
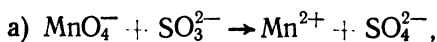
Опыт 7. Налейте в пробирку по 5—6 капель растворов KMnO_4 и MnSO_4 . Напишите уравнение реакции, пользуясь электронно-ионной схемой



Продукты восстановления иона MnO_4^- различны и зависят от pH раствора. Так, в кислых растворах (pH 1÷5) ион MnO_4^- восстанавливается в ион Mn^{2+} . В нейтральных, слабокислых и слабощелочных растворах (pH 5÷9) ион MnO_4^- восстанавливается с образованием MnO_2 . В сильнощелочных растворах (pH 9) ион MnO_4^- восстанавливается до MnO_4^{2-} .

Опыт 8. Налейте в 3 пробирки по 5—6 капель раствора KMnO_4 . В одну из них добавьте такое же количество 2 н. раствора H_2SO_4 , в другую — воды и в третью — 3—5 капель концентрированного раствора NaOH . Во все пробирки прибавьте по 3—5 капель раствора Na_2SO_3 .

Схема реакций:



Напишите уравнения протекающих реакций и подберите коэффициенты, пользуясь электронно-ионными схемами. Пользуясь восстановительными потенциалами, объясните возможность протекания данных реакций. Сделайте вывод о свойствах соединений марганца в высших степенях окисления.

Вопросы

1. Как изменяется устойчивость оксидов и гидроксидов марганца с увеличением степени окисления?
2. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов марганца с изменением степени окисления?
3. Пользуясь таблицей стандартных восстановительных потенциалов, укажите, может ли ион MnO_4^- окислить ионы Cl^- , Br^- и ион NO_2^- , а ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — ион Mn^{2+} .

4. Сделайте вывод о свойствах соединений марганца в высших степенях окисления.

5. Какое применение находит марганец в промышленности и какие существуют способы его получения?

Задание 27

Химия переходных элементов

Элементы, которые характеризуются формулой внешнего и предвнешнего уровня вида $(n-1)d^mns^2$, называются переходными элементами. Одинаковое строение внешнего уровня, а также близость энергии ns - и $(n-1)d$ -уровней обуславливает общность очень многих свойств переходных элементов. В свободном состоянии это типичные металлы, их плотно упакованные решетки имеют, как правило, большие удельные веса (малые атомные объемы): они плавятся при высокой температуре и характеризуются высокими значениями теплот испарения. Атомы переходных элементов способны к переменной степени окисления. Наиболее характерные свойства переходных элементов приведены в табл. 22 и 23.

Таблица 22

Некоторые свойства атомов переходных элементов периодической системы элементов Менделеева IV периода

Свойства	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Валентный уровень	d^2s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1 - d^4s^2	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$ - d^9s^2	$d^{10}s^2$
Наиболее характерная степень окисления	3	4	5	3(6)	2(7)	3	2	2	1(2)	2
R атома, Å	1,62	1,47	1,31	1,28	1,27	1,26	1,25	1,24	1,28	1,34
$R_{Э^{++}}$, Å	—	0,72	0,75	—	0,82	0,77	0,72	0,68	—	0,74
Сумма первого и второго ионизационных потенциалов, эВ	19,2	20,4	21,3	23,3	23,0	24,1	24,9	25,7	28	27,1
Плотность, г/см ³	2,9	4,49	5,98	7,2	7,21	7,80	8,83	8,90	8,92	7,13
$t_{пл}$, °C	1539	1670	1715	1830	1242	1528	1490	1452	1083	419
$t_{кип}$, °C	2727	3200	3500	2300	2300	2735	3100	2840	2350	906

При обычных условиях большинство d -элементов устойчивы, с водородом они образуют твердые растворы, с неметаллическими элементами, такими, как В, С, Si — металлоподобные соединения переменного состава.

Переходные элементы весьма склонны к образованию комплексных соединений. Большинство соединений переходных элементов окрашено. Общность свойств проявляется также в сходстве соединений с одинаковой (невысокой) степенью окисления атома. В частности, все гидроксиды типа $Э(ОН)_2$ и $Э(ОН)_3$ — слабые основания, плохо растворимые в воде, их сульфиды и карбонаты также нерастворимы в воде. Сульфаты переходных элементов с сульфатами щелочных элемен-

Некоторые свойства атомов переходных элементов V и VI больших периодов
периодической системы элементов Менделеева

Свойства	V период			VI период		
	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
$R, \text{\AA}$	1,60	1,42	1,36	1,58	1,43	1,37
Плотность, г/см^3	6,53	8,56	10,20	13,31	16,69	19,1
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1857	5100	2610	2220	3010	3400

тов образуют изоморфные соединения — шениты (для атома переходного элемента в степени окисления плюс два) и квасцы (для атома элемента в степени окисления плюс три). Вместе с тем при сопоставлении свойств одностипных соединений можно наблюдать определенные различия, обусловленные закономерным изменением в строении оболочки с возрастанием порядкового номера элемента в периоде. Об этом, в частности, свидетельствуют данные касающихся закономерного изменения атомных радиусов, потенциалов ионизации, степеней окисления и т. п.

Убедитесь в общности свойств переходных элементов на опытах. Обратите внимание на характер различий в их свойствах.

Опыт 1. Возьмите по 2 мл растворов солей марганца, железа (+2), кобальта, никеля, меди и цинка одинаковой концентрации. В пробирку с раствором соли железа (+2) добавьте 1 мл бензола для предохранения иона Fe^{2+} от действия кислорода воздуха. Осадите в каждом из растворов соответствующий гидроксид при помощи щелочи. Отметьте цвет осадков. Отделите часть осадков и испытайте их на растворимость в кислотах и в избытке щелочи. Оставшуюся часть осадков сохраните для следующих опытов.

Опыт 2. Гидроксиды типа $\text{Э}(\text{OH})_2$, полученные в опыте 1, переведите с помощью описанных ниже методик в состояние $\text{Э}(\text{OH})_3$, а именно с осадка гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ слейте бензол и оставьте на некоторое время на воздухе. К гидроксиду марганца, кобальта и никеля прилейте по 1 мл 3%-ного раствора H_2O_2 . Наблюдайте изменение цвета гидроксидов $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ в связи с переходом элементов в состояние со степенью окисления +3¹. В отдельной пробе прилейте к гидроксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$ более сильный окислитель — бромную воду. Наблюдается ли изменение цвета осадка? Что можно сказать о характере изменения устойчивости степени окисления переходного элемента в ряду $\text{Mn}(\text{OH})_2$ — $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — $\text{Co}(\text{OH})_2$ — $\text{Ni}(\text{OH})_2$?

Как изменяются основные свойства при переходе от гидроксидов типа $\text{Э}(\text{OH})_2$ к гидроксидам $\text{Э}(\text{OH})_3$?

Опыт 3. Используя рН-метр, определите рН однонормальных растворов сульфатов марганца, железа, никеля, кобальта, меди и цинка в степени окисления +2, а также сульфатов скандия, хрома и железа в степени окисления +3. Что можно сказать о глубине протекания гидролиза в рядах солей

Fe—Co—Ni—Cu—Zn (в степени окисления +2)

¹ При окислении гидроксида марганца пероксидом водорода образуется осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

и

Sc—Cr—Fe (в степени окисления +3)?

Опыт 4. а. Получение железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Приготовьте две пробирки. В одной при нагревании растворите 2 г сульфата железа (+3) в 1 мл воды, в другой — 1 г сульфата аммония в 1 мл воды. Растворы смешайте и охладите под струей холодной воды, при этом наблюдайте кристаллизацию железоаммонийных квасцов белого цвета.

б. Получение хромокалиевых квасцов $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Под тягой соберите прибор по рис. 106 и получите сернистый газ по реакции



Приготовьте 3 г медной стружки. В колбу 1 емкостью на 50 мл налейте 20 мл концентрированной серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$). В стаканчике емкостью 100 мл растворите в 15 мл H_2O 4,9 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и осторожно (!) прилейте 6 мл концентрированной серной кислоты; в приготовленную смесь опустите отводящую трубку от поглотительной колонки 2. Затем в колбу небольшими порциями погружайте медную стружку и начинайте нагревать на слабом огне. После окончания реакции, не прекращая нагревания колбы, выньте отводящую трубку из стаканчика 3, погасите горелку и наблюдайте кристаллизацию темно-фиолетовых кристаллов хромокалиевых квасцов, которые образовались при восстановлении бихромата калия. Железоаммонийные квасцы и хромокалиевые квасцы представляют собой двойные соли или комплексные соединения с большой константой диссоциации.

Опыт 5. К растворам солей, указанных в опыте 1, прилейте раствор гексациано-II феррата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; наблюдайте образование комплексных соединений. Напишите соответствующие уравнения реакций. На основании значений констант устойчивости охарактеризуйте прочность этих соединений.

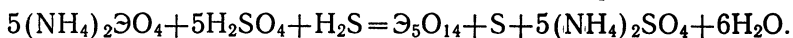
Опыт 6. 1 г железа в виде порошка растворите при нагревании в 5 мл 15—20%-ного раствора серной кислоты. Кислый раствор отфильтруйте и дайте охладиться; затем в течение 15 мин пропускайте через него ток H_2S . Для удаления запаха H_2S жидкость нагревайте ~ 1 ч на водяной бане, непрерывно пропуская над ней ток CO_2 для избежания окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} . В полученный таким образом раствор FeSO_4 прилейте 2—3 мл ацетона для того, чтобы понизить растворимость соли. При этом будет кристаллизоваться $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, для которого характерна серо-зеленая окраска. Хранить $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует в инертной атмосфере.

Для элементов IV и VI групп в высшей степени окисления характерны продукты взаимодействия с пероксидом водорода. Познакомьтесь с некоторыми из них в опытах 9 и 10.

Опыт 7. К подкисленному раствору дихромата калия прилейте раствор KI и несколько капель бензола. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции. Проведя ли аналогичный опыт с раствором вольфрамата натрия. Выделяет ли йод вольфрамовая кислота? Что можно сказать об устойчивости соединений в высшей степени окисления при переходе от хрома к вольфраму?

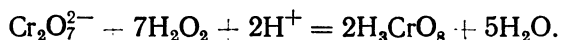
Опыт 8. В три пробирки налейте по 1 мл раствора: в одну — дихромата калия, в другую — молибдата аммония, в третью — вольфрама-

та натрия, подкисленные серной кислотой. Через растворы солей пропустите ток сероводорода. В последних двух пробирках при подогревании выделяется синяя смесь оксидов типа $\text{Э}_5\text{O}_{14}$ по реакции

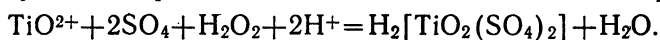


Как идет восстановление сероводородом дихромата калия? Напишите уравнение реакции. Объясните различие в свойствах хрома, молибдена и вольфрама в высшей степени окисления, а также близость в свойствах молибдена и вольфрама.

Опыт 9. Смешайте предварительно охлажденные в ледяной воде 0,5 мл 2 н. H_2SO_4 , 0,5 мл эфира и 0,5 мл 3%-ного H_2O_2 . К холодной смеси прилейте 1 мл раствора хромата калия. Смесь быстро взболтайте. В эфирном слое проявляется синее окрашивание в результате образования нестойкого пероксидного соединения хрома H_3CrO_8 по реакции



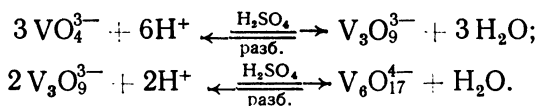
Опыт 10. К раствору соли титана (III) (хлорида или сульфата), подкисленному 2 н. раствором серной кислоты, прилейте 3%-ный раствор пероксида водорода. Появление желто-оранжевого окрашивания свидетельствует об образовании комплексной кислоты по реакции



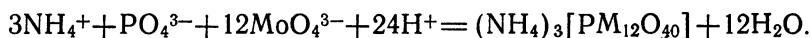
Для переходных элементов IV—VI подгрупп характерно также образование изо- и гетерополисоединений. Познакомьтесь с изополисоединениями хрома и ванадия, а также с изо- и гетерополисоединениями молибдена.

Опыт 11. а. К насыщенному раствору хромата калия прибавьте по каплям разбавленный раствор серной кислоты. Наблюдайте, как при этом желтый хромат-ион CrO_4^{2-} переходит в оранжевый дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (простейшее изополисоединение). Напишите ионное уравнение перехода хромата в дихромат-ион.

б. Приготовьте насыщенный раствор ванадата натрия. Добавьте к нему сначала несколько капель разбавленной, затем концентрированной серной кислоты. При увеличении pH наблюдается изменение окраски раствора от бесцветной к светло-желтой, затем желтой в результате образования изополиванадатов по реакциям

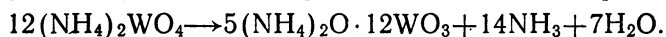


в. К раствору кислого фосфорнокислого натрия подкисленному азотной кислотой, прибавьте раствор молибдата аммония. Смесь нагрейте, при этом образуется гетерополисоединение — фосфорномолибденовокислый аммоний:



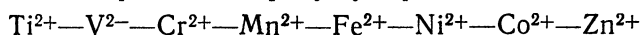
Опыт 12. Получение поливольфрамата натрия. Возьмите 1 г вольфрамата натрия, растворите его в воде и добавьте избыток горячей концентрированной соляной кислоты, содержащей ~1 мл концентрированной HNO_3 . Образовавшийся осадок вольфрамовой кислоты (желтого цвета) отделите от раствора центрифугированием. К осадку при-

лейте 100%-ный избыток 25%-ного раствора аммиака. Смесь нагревайте в течение 10—15 мин. Полученный таким образом раствор вольфрамата аммония перенесите в фарфоровую чашечку и выпарьте (не допуская сильного кипения) до появления кристаллической пленки. После этого раствор охладите. Белые кристаллы поливольфрамата натрия образуются при выпаривании вольфрамата аммония по реакции



Осадок поливольфрамата аммония отфильтруйте на воронке Бюхнера и промойте небольшим количеством холодной воды. Промытые кристаллы подсушите фильтровальной бумагой и сдайте преподавателю.

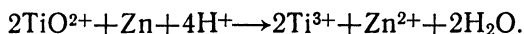
До сих пор мы познакомились в основном с различиями в изменении свойств соединений переходных элементов, обусловленными различной степенью экранирования зарядов ядер их атомов. Вместе с тем известно, что за различия в свойствах переходных элементов и их соединений в пределах одного и того же горизонтального ряда ответственна не только степень экранирования, но и способность *d*-оболочки переходного элемента к расщеплению под влиянием поля лигандов. Такое расщепление, в частности, имеет место в ионах переходных элементов типа $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Поэтому в условиях тщательно поставленного эксперимента в ряду сульфатов



можно заметить, например, отклонения от общей тенденции к увеличению степени гидролиза. Максимум этих отклонений приходится на элемент, *d*-оболочка которого подвергается сильному расщеплению. Назовите этот элемент. Удастся ли наблюдать влияние эффекта расщепления в опыте 3? Учтите, что молекулы H_2O вызывают высоко-спиновое расщепление *d*-уровня. Изобразите графически зависимость величин ионных радиусов Э^{2+} , приведенных в табл. 22, от порядкового номера элемента и сопоставьте ваш вывод с видом полученного графика. Достаточно ясно влияние расщепления *d*-уровня отражается на окраске соединений. Убедитесь в этом на опыте 13.

Опыт 13. Получите у лаборанта имеющиеся в практикуме растворы солей титана и ванадия. Обратите внимание на цвет этих солей. В каждый раствор внесите по два кусочка цинка, затем подкислите 10%-ным раствором серной кислоты.

а. В пробирке с раствором соли титана наблюдайте изменение окраски от бесцветной к светло-фиолетовой в результате образования гидратированного иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Восстановление TiO^{2+} идет по уравнению (без учета гидратации)



б. В пробирке с раствором соли ванадия наблюдайте смену окраски от бесцветной к синей в результате образования иона ванадила VO^{2+} , к зеленой — иона $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и, наконец, к фиолетовой, характерной для иона $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Основываясь на эффекте расщепления *d*-уровня полем лигандов (молекул воды), ответьте на вопросы: почему растворы солей титана и ванадия в соединениях элементов в высшей степени окисления бесцветны, а в низшей — окрашены; почему по мере понижения степени окисления ванадия спектр поглощения сдвигается в более коротковолновую область?

После того как настоящее задание и задания по химии хрома и марганца будут выполнены, познакомьтесь с химией других *d*-элементов по учебникам. Составьте перечень описания опытов, которые, по вашему мнению, было бы интересно проделать в практикуме. (Предварительно выясните возможности практикума для их осуществления.) Покажите описания опытов преподавателю и приступайте к их выполнению. По всему пройденному материалу по теме «Химия *d*-элементов» сдайте преподавателю расширенные отчеты.

Вопросы

1. Какие элементы называются переходными?
2. Что такое шениты?
3. Чем определяется окислительная активность соединений Mn(VII) и Cr(VI)?
4. Как вы объясните близость свойств элементов V и VI групп больших периодов?
5. Напишите уравнения реакций гидролиза солей TiCl_4 , VCl_4 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{V}(\text{SO}_4)_2$ без учета гидратации ионов.
6. Объясните поведение солей CuSO_4 , CuCO_3 и CuS в воде.
7. Изобразите электронную конфигурацию Sc, La, Mn и Fe.
8. Какие продукты реакции образуются при нагревании FeSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$? Напишите соответствующее уравнение реакции разложения.
9. Вычислите концентрации Ag^+ и NH_3 в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, если известно, что константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $4,0 \cdot 10^{-7}$.
10. Вычислите, выпадает ли осадок Ag_2S при насыщении сероводородом 0,05 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Константа неустойчивости (нестойкости) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна $1 \cdot 10^{-22}$, произведение растворимости $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 2 \cdot 10^{-40}$ и концентрация S^{2-} в насыщенном растворе H_2S равна $1,2 \cdot 10^{-15}$.

Аналитическая химия — наука о методах анализа химических веществ и их смесей в твердом состоянии и в растворе. Наряду с общей, неорганической, органической и физической она является частью химической науки. Ее теоретическая основа — это законы, рассмотренные в курсе общей химии. Аналитическая химия играет огромную роль в научном техническом прогрессе, в значительной степени способствуя развитию многих естественных наук, например: геохимии, геологии, минералогии, физики, биологий, металлургии, медицины и др.

Аналитическая химия делится на два основных раздела: качественный и количественный анализ.

Качественный анализ дает возможность установить качественный состав анализируемого вещества, т. е. установить, из каких химических элементов или ионов оно состоит. Анализ вещества в этом случае большей степенью основывается на его превращении в какое-нибудь новое соединение, обладающее характерными свойствами: цветом, определенным физическим состоянием, кристаллической или аморфной структурой, специфическим запахом и т. п. Химическое превращение, происходящее при этом, называют качественной реакцией, а вещества, вызывающие эти превращения, — реактивами, или реагентами.

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей анализируемого вещества или смеси веществ. При анализе различных веществ или их смесей качественный анализ всегда предшествует количественному, так как от результатов качественного анализа зависит выбор методов количественного определения.

В данном руководстве рассматриваются только элементы качественного анализа неорганических веществ. В качественном анализе неорганических веществ преимущественно исследуют растворы солей, кислот и оснований, которые в водных растворах находятся в диссоциированном состоянии. Поэтому химический анализ водных растворов электролитов сводится к обнаружению или, как говорят, к открытию отдельных ионов (катионов и анионов), а не элементов или их соединений.

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. Классификация катионов и анионов по аналитическим группам основана на отношении ионов к действию реактивов, на сходстве и различии растворимости некоторых образуемых ими соединений и на других признаках.

В настоящее время общепринятой является классификация катионов на пять аналитических групп (табл. 24), основанная на применении следующих групповых реактивов: соляной кислоты, сероводорода, сульфида аммония и карбоната аммония, прибавляемых к анализируемой смеси катионов в определенной последовательности. Строгой клас-

Аналитические группы катионов

Группы и подгруппы	Катионы	Групповой реактив	Осадок
I группа подгруппа 1	NH_4^+ ; K^+ ; Rb^+ ; Cs^+ ; Fr^+	$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
подгруппа 2	Li^+ ; Na^+ ; Mg^{2+}	группового реактива не имеет	—
II группа	Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+} ; Ra^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl	карбонаты, например CaCO_3
III группа подгруппа 1	Be^{2+} ; Al^{3+} ; Ti^{4+} ; Cr^{3+} ; Zr^{4+} ; Sc^{3+} ; Y^{3+} ; La^{3+} ; Hf^{4+} ; Ac^{3+} ; Th^{4+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH ; NH_4Cl	гидроксиды, например $\text{Al}(\text{OH})_3$ и т. п.
подгруппа 2	Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Zn^{2+} ; Ga^{3+} ; In^{3+}	то же	сульфиды: MnS , FeS и т. п.
IV группа подгруппа 1	Hg^{2+} ; Cu^{2+} ; Bi^{3+} ; Cd^{2+} ; Pd^{2+} ; Tl^{3+}	H_2S	сульфиды, нераствори- мые в полисульфиде аммония
подгруппа 2	Sn^{2+} ; Sn^{4+} ; As^{3+} ; As^{5+} ; Sb^{3+} ; Sb^{5+} ; Ge^{4+} ; Au^{3+} ; Re^{4+} ; Ir^{4+} ; Pt^{4+} ; V^{5+} ; W^{6+} ; Mo^{6+}	H_2S	сульфиды, растворимые в полисульфиде аммония
V группа	Ag^+ ; Pb^{2+} ; $[\text{Hg}]_2^{2+}$; Cu^+ ; Au^+ ; Tl^+ ; Pt^{2+}	HCl	хлориды

сификации анионов по аналитическим группам нет из-за отсутствия групповых реактивов.

Применяемые в качественном анализе реакции обладают различной чувствительностью. Чувствительность реакции определяется наименьшим количеством искомого вещества, которое может быть обнаружено данным реактивом в капле раствора (0,01—0,03 мл). Чувствительность реакции выражают тремя взаимно связанными величинами: открываемым минимумом, предельной концентрацией и предельным разбавлением.

Открываемым минимумом, называют наименьшее количество вещества, содержащееся в одной капле исследуемого раствора и открываемого данным реактивом при определенных условиях выполнения реакции. Величина открываемого минимума очень мала, и ее выражают в миллионных долях грамма, или в микрограммах (мкг), обозначаемых часто $\gamma = 10^{-6}$ г.

Предельная концентрация показывает, при какой наименьшей концентрации раствора с помощью данной реакции можно однозначно открывать анализируемое вещество в одной капле раствора. Предельное разбавление — величина, обратная предельной концентрации, — выражается предельным числом миллилитров водного раствора, содержащего 1 г обнаруживаемого вещества, еще открываемого при помощи данной реакции.

Задание 28

Катионы I и II аналитических групп

Катионы I аналитической группы делят на две подгруппы (табл. 24):

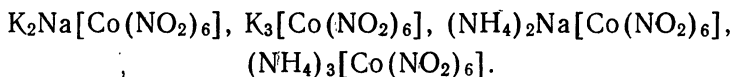
1. NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ осаждаются общими реактивами $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

2. Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} общего реактива не имеют.

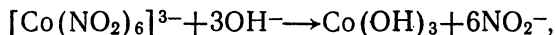
Большинство соединений катионов I группы хорошо растворимы в воде и образуют бесцветные растворы. Окрашенными соединениями являются хроматы (желтые), бихроматы (оранжевые), манганаты (зеленые), перманганаты (малиновые), ферроцианиды (красные) и гексанитрокобальтаты (желтые и красные).

В этом задании будут рассмотрены только катионы NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} .

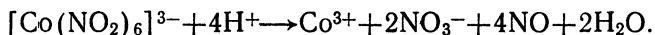
Действие групповых реактивов на катионы подгруппы I. 1. Гексанитро-III кобальтат натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ с солями калия и аммония образует желтые кристаллические осадки переменного состава



Реакцию нельзя проводить в щелочной и сильноокислой средах, так как применяемый реактив разлагается в щелочной среде по уравнению



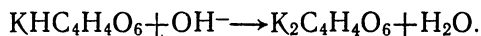
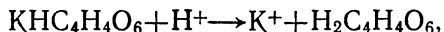
а в присутствии сильных кислот



Поэтому обнаружить ионы K^+ и NH_4^+ можно только в нейтральном или уксуснокислом растворе ($3 < \text{pH} < 7$).

Опыт 1. В две конические пробирки внесите по две капли растворов солей калия (в одну) и аммония (в другую) и прибавьте в каждую одну каплю разбавленного раствора уксусной кислоты и две капли раствора гексанитро-III кобальтата натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, размешайте и потрите о стенки пробирки стеклянной палочкой. Наблюдайте выпадение осадка и напишите уравнение реакции.

2. Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ — кислая соль двухосновной винной кислоты ($\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COOH}$) — образует с катионами K^+ и NH_4^+ белые кристаллические осадки $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, растворимые в горячей воде, сильных кислотах и щелочах:

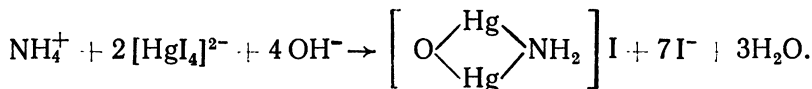


Нормальные тартраты K^+ и NH_4^+ и винная кислота хорошо растворимы в воде. Поэтому, чтобы избежать их образования, реакцию проводят при $\text{pH}=5-7$.

Опыт 2. Возьмите две пробирки. В одну внесите две капли раствора соли калия, а в другую — две капли раствора соли аммония и

прибавьте в каждую пробирку две капли гидротартрата натрия. Наблюдайте выпадение осадка и напишите уравнение реакции.

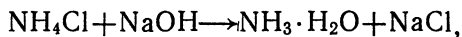
Частные реакции катионов 1-й подгруппы I аналитической группы. Качественные реакции катиона NH_4^+ . 1. Реактив Нesslerа $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ — щелочной раствор тетраiodo-II меркурата калия, с растворами солей аммония и аммиаком образует характерный осадок йодистого оксодимеркураммония:



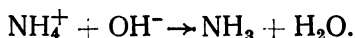
При наличии следов NH_4^+ -ионов осадок не образуется, но раствор окрашивается в желтый цвет. Поэтому, чтобы обнаружить очень малые количества ионов аммония, предлагается проводить реакцию на часовом стекле.

Опыт 3. Внесите на часовое стекло одну каплю раствора соли аммония и две капли реактива Нesslerа и подогрейте часовое стекло, поместив его над стаканчиком с кипящей водой. Выделяющийся при нагревании аммиак вызывает появление красно-бурого или желтого окрашивания. Эта реакция довольно чувствительна, ее течению не мешают катионы I, II и III аналитических групп. И только катионы IV, V групп препятствуют проведению этой реакции, так как образуют в щелочной среде окрашенные осадки гидроксидов.

2. Едкие щелочи при нагревании с солями аммония выделяют аммиак:



или в ионной форме:



Опыт 4. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора соли аммония, добавьте несколько капель раствора KOH или NaOH и подогрейте содержимое пробирки на водяной бане. Выделяющийся газ может быть обнаружен: 1) по запаху, 2) по посинению красной лакмусовой или по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумажки, смоченной дистиллированной водой и внесенной в пары аммиака (бумажки следует держать над пробиркой, не касаясь ее стенок, во избежание попадания на них щелочи), 3) по образованию «дыма» хлорида аммония при поднесении к отверстию пробирки стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.

Частные реакции катиона K^+ . Наиболее часто для открытия катиона K^+ применяют уже рассмотренные групповые реактивы $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ при условии отсутствия катионов 1-й подгруппы I группы (NH_4^+ и т. д.).

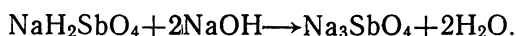
В качестве вспомогательной реакции можно использовать реакцию окрашивания пламени. Соли калия и их растворы окрашивают бесцветное пламя газовой горелки в фиолетовый цвет.

Опыт 5. Возьмите стеклянную палочку с впаянной в нее платиновой или нихромовой проволокой. Очистите ее от следов натрия, промывая проволоку в концентрированной соляной кислоте и прокаливая в пламени горелки до полного исчезновения окраски пламени. Чистую накалившую проволоку опустите в раствор хлорида калия или набе-

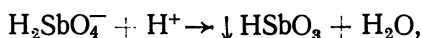
рите на нее немного твердой соли. Внесите проволочку вместе с содержащим в бесцветное пламя горелки. Окраску пламени лучше наблюдать через синее стекло или индиговую призму с тем, чтобы избежать влияния соединений натрия, дающих желтую окраску и тем самым маскирующих окраску пламени.

Качественные реакции катионов 2-й подгруппы I аналитической группы. Катионы этой подгруппы группового реактива не имеют и не дают осадков с групповыми реактивами катионов подгруппы I.

Частные реакции катиона Na^+ . 1. Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 образует с катионом Na^+ белый осадок дигидроантимоната натрия NaH_2SbO_4 . Реакцию рекомендуется проводить в строго нейтральной среде при pH 7. В сильнощелочной среде осадок не образуется, так как щелочи растворяют осадок NaH_2SbO_4 с образованием хорошо растворимой средней соли:



В кислой среде при $\text{pH} < 7$ из раствора выпадает белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты:



который ошибочно может быть принят за осадок дигидроантимоната натрия.

Осаждение лучше вести из концентрированных растворов и на холоду, так как растворимость дигидроантимоната натрия сильно увеличивается при нагревании. Разбавленные растворы рекомендуется концентрировать упариванием.

Обнаружить Na^+ мешают ионы аммония, так как они вызывают осаждение метасурьмяной кислоты вследствие протекания реакции



Аналогичное влияние оказывают катионы Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} .

Для устранения вредного влияния посторонних ионов испытуемый раствор следует прокипятить с несколькими каплями разбавленного раствора KOH (pH 7). При этом соли аммония разрушатся, а в осадок выпадут гидроксиды мешающих катионов $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и т. д. Осадок отделяют центрифугированием. Раствор нейтрализуют разбавленной соляной кислотой до pH 7. Избыток воды выпаривают.

Опыт 6. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора KH_2SbO_4 , затем 2 капли раствора NaCl и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Чтобы убедиться в том, что получен кристаллический осадок, поместите каплю с полученным осадком на предметное стекло и посмотрите ее под микроскопом.

Опыт 7. Проведите реакцию с NaCl и KH_2SbO_4 в кислой среде, добавив две капли 2 н. раствора HCl, в щелочной среде в присутствии KOH и в присутствии ионов аммония, добавив две капли раствора хлорида аммония. Сделайте вывод, какие условия необходимы, чтобы обнаружить Na^+ с помощью дигидроантимоната калия.

2. Уранилацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с катионом Na^+ дает микрокристаллическую реакцию с образованием зеленовато-желтых или бесцветных тетраэдров или октаэдров уранилацетата натрия $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, которые легко различимы под микроскопом (рис. 115). Эту реакцию можно проводить в присутствии других катионов,

в том числе K^+ и NH_4^+ , если их концентрации не превышают 0,005 г на 1 мл. Чувствительность реакции повышается в присутствии солей магния и цинка.

Опыт 8. Поместите одну каплю раствора хлорида натрия на предметное стекло и выпарьте почти досуха на водяной бане. Рядом на стекле поместите две капли раствора уранилацетата в разбавленной уксусной кислоте. Стеклой палочкой соедините реактив с остатком $NaCl$ и посмотрите под микроскопом. Опишите наблюдаемое.

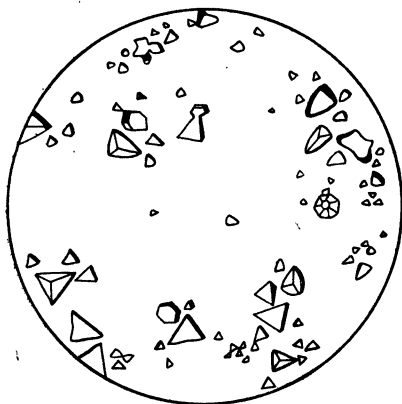
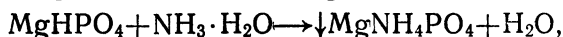
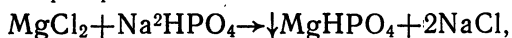


Рис. 115. Кристаллы $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$

3. Окрашивание пламени. Летучие соединения натрия окрашивают пламя в характерный желтый цвет.

Опыт 9. Очищенную платиновую или нихромовую проволоку обмакните в исследуемый раствор и внесите в бесцветное пламя горелки. О присутствии катионов натрия можно судить только в том случае, если желтый цвет пламени будет ярким и не исчезнет в течение 10—15 с.

Частные реакции катиона Mg^{2+} . 1. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии растворов NH_4Cl и $NH_3 \cdot H_2O$ образует с растворами солей магния белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата $MgNH_4PO_4$:



или в ионной форме:



Раствор хлорида аммония добавляют для предотвращения выпадения в осадок в щелочной среде аморфного гидроксида магния $Mg(OH)_2$. Ионы аммония связывают ионы OH^- в слабое основание, тем самым уменьшая их концентрацию в растворе, в результате чего величина $PP_{Mg(OH)_2}$ не достигается и осадок $Mg(OH)_2$ не образуется. Однако большой избыток NH_4Cl препятствует осаждению $MgNH_4PO_4$ вследствие образования при этом комплексных ионов $[MgCl_3]^-$ и $[MgCl_4]^{2-}$.

Прибавление гидроксида аммония необходимо для предотвращения образования аморфного осадка кислой соли $MgHPO_4$. В присутствии же $NH_3 \cdot H_2O$ согласно вышеприведенному уравнению образуется двойная соль — магний-аммоний фосфат $MgNH_4PO_4$. Нагревание раствора до 75—100°C благоприятствует образованию осадка.

Опыт 10. Налейте в пробирку 2—3 капли хлорида магния, 2 капли 2 н. раствора $NH_3 \cdot H_2O$ и 3—4 или более капель 2 н. раствора NH_4Cl до полного растворения белой мути гидроксида магния. Тщательно перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой, затем прибавьте 3 капли 2 н. раствора Na_2HPO_4 и снова перемешайте раствор, потирая палочкой о стенки пробирки. Осадок выпадает мед-

ленно. Осаждение ускоряет нагревание раствора и интенсивное его перемешивание.

Чтобы под микроскопом обнаружить Mg^{2+} в виде кристаллов $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, поместите каплю раствора хлорида магния на предметное стекло и прибавьте по одной капле растворов NH_4Cl и $NH_3 \cdot H_2O$. Затем внесите в раствор кристаллик Na_2HPO_4 . Предметное стекло на-



Рис. 116. Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ из концентрированных растворов

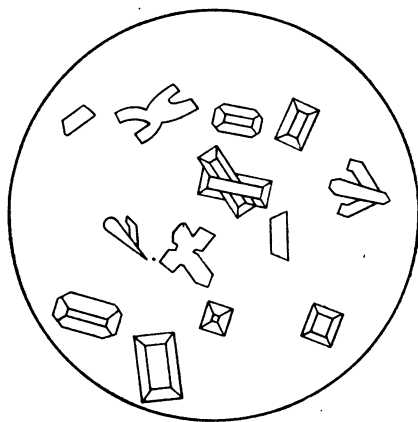
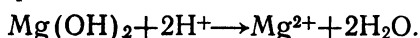


Рис. 117. Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ из разбавленных растворов

грейте на крышке водяной бани. Выпавшие кристаллы посмотрите под микроскопом (рис. 116, 117).

Осадок $MgNH_4PO_4$ растворяется в кислотах с образованием кислых солей при действии слабых кислот (например, CH_3COOH) и ортофосфорной кислоты при действии сильных кислот. Проверьте это на опыте.

2. Едкие щелочи с растворами солей магния образуют белый аморфный осадок гидроксида магния $Mg(OH)_2$, хорошо растворимый в кислотах и в растворах солей аммония:



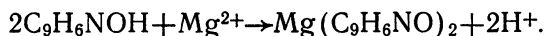
Опыт 11. Поместите в пробирку две капли раствора соли магния и прибавьте к нему две капли раствора гидроксида натрия. Наблюдайте выпадение осадка. Осадок отцентрифугируйте и разделите на две части. Одну часть испытайте по отношению к действию соляной кислоты, а другую — к избытку раствора NH_4Cl .

3. Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ (реактив на катионы второй аналитической группы) с раствором соли магния образует белый аморфный осадок основной соли $(MgOH)_2CO_3$, растворимый в избытке солей аммония. Последнее свойство применяется для отделения катиона магния от катионов II группы.

Опыт 12. В две пробирки поместите по две капли раствора соли магния, в первую прибавьте две капли раствора NH_4Cl , а затем в обе пробирки прилейте по две капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Содержимое пробирок перемешайте и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте выпадение осадка. Осадок второй пробирки вместе с раствором разделите

на две части и испытайте к действию сильной кислоты и избытка раствора хлорида аммония. Напишите уравнения реакций.

4. 8-Оксихинолин C_9H_6NOH с растворами солей магния в щелочной среде (рН 8—13), которая достигается прибавлением $NH_4Cl + NH_3 \cdot H_2O$, образует зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:



Проведению этой реакции не мешают катионы I и II аналитических групп.

Опыт 13. Поместите одну каплю раствора хлорида магния в пробирку, прибавьте по одной капле растворов $NH_4Cl + NH_3 \cdot H_2O$ и 8-ок-

Т а б л и ц а 25

Основные реакции катионов I аналитической группы

Реактивы	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}
NaOH, KOH	—	—	выделяется NH_3 при нагревании	белый осадок $Mg(OH)_2$ растворяется в кислотах и солях аммония
$(NH_4)_2CO_3$	—	—	—	белый осадок $Mg_2(OH)_2CO_3$ осаждается не полностью, растворяется в кислотах и солях аммония
Na_2HPO_4	—	—	выделяется NH_3 при нагревании	белый осадок $MgHPO_4$; в присутствии $NH_3 \cdot H_2O$ выпадает, $MgNH_4PO_4$ растворяется в кислотах
KH_2SbO_4	белый кристаллический осадок NaH_2SbO_4 растворяется в NaOH, KOH, HCl	—	белый аморфный осадок $HSbO_3$, растворяется в HCl, NaOH, KOH	белый осадок $Mg(H_2SbO_4)_2$ растворяется в HCl
$NaHC_4H_4O_6$		белый кристаллический осадок $KHC_4H_4O_6$ растворяется в кислотах и щелочах	белый кристаллический осадок $NH_4HC_4H_4O_6$	
$Na_6[Co(NO_2)_6]$		желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ растворяется в минеральных кислотах	желтый кристаллический осадок $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$	
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot Zn(UO_2)_3 \cdot (CH_3COO)_8$ 8-оксихинолин $C_9H_6N(OH)$	зеленовато-желтый кристаллический осадок $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$			зеленовато-желтый кристаллический осадок $Mg(C_9H_6NO)_2$ растворяется в уксусной и минеральных кислотах

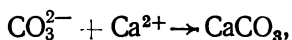
сихинолина. Наблюдайте выпадение осадка. Оформите проделанные опыты в табл. 25.

К II аналитической группе катионов относятся Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ra^{2+} . Групповым реактивом является карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, применяемый в присутствии буферной смеси $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH 9—9,2). Буферную смесь применяют для отделения катионов II группы от I.

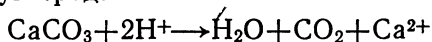
В отличие от катионов III, IV и V аналитических групп катионы II группы не осаждаются сероводородом и сульфидом аммония и устойчивы к действию окислителей и восстановителей.

Общие реакции катионов II аналитической группы.

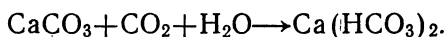
1. Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образует с растворами солей кальция, стронция и бария белые аморфные осадки карбонатов, например:



хорошо растворимые в кислотах (соляной, азотной и уксусной) с выделением диоксида углерода:



и в воде при насыщении ее CO_2 с образованием растворимых гидрокарбонатов:

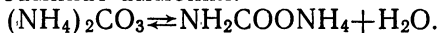


Обычно осаждение катионов II группы карбонатом аммония рекомендуется проводить в аммиачной среде с тем, чтобы ослабить гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и тем самым добиться полноты осаждения катионов в виде соответствующих карбонатов:



Ионы HCO_3^- не могут осаждать ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , так как образуют с ними растворимые кислые соли: $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$. Добавление продукта гидролиза $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ смещает равновесие гидролиза в сторону образования негидролизованной молекулы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Процесс ведут при нагревании и в присутствии NH_4Cl , так как при хранении реактив $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ постепенно отщепляет молекулу воды и превращается в карбаминат аммония:



Нагревание раствора смещает это равновесие влево. Прибавление раствора NH_4Cl необходимо для того, чтобы избежать соосаждения катионов магния.

Опыт 14. Возьмите 3 пробирки, в одну внесите две капли раствора BaCl_2 , в другую — CaCl_2 , в третью — SrCl_2 и прибавьте в каждую пробирку по капле 2 н. раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl и 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Осадки отцентрифугируйте и раствор слейте. Испытайте осадки на растворимость в соляной и уксусной кислотах. Напишите уравнения реакций.

2. Карбонаты натрия и калия Na_2CO_3 и K_2CO_3 действуют на соли кальция, стронция и бария аналогично карбонату аммония, но при этом достигается большая полнота осаждения и не требуется добавления $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl .

Опыт 15. Возьмите 3 пробирки, в одну внесите две капли раствора CaCl_2 , в другую — BaCl_2 , в третью — SrCl_2 и прибавьте 3 капли раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 . Образовавшиеся осадки отделите и испытайте на растворимость в уксусной кислоте. Напишите уравнения реакций.

3. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ — соль двухосновной щавелевой кислоты ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) — с растворами солей кальция, стронция и бария образует белые кристаллические малорастворимые осадки оксалатов ($P_{\text{SrC}_2\text{O}_4}=2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $P_{\text{BaC}_2\text{O}_4}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $P_{\text{CaC}_2\text{O}_4}=6,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, где P — выражение растворимости, моль/л).

Особое значение в качественном анализе имеет образование оксалата кальция ($\text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}=3,8 \cdot 10^{-9}$), имеющего наименьшую растворимость среди других оксалатов катионов II группы. Оксалат кальция не растворяется в уксусной кислоте, но хорошо растворяется в соляной кислоте.

Опыт 16. Возьмите 3 пробирки, в одну внесите две капли раствора CaCl_2 , в другую — BaCl_2 , в третью — SrCl_2 и прибавьте в каждую по две капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Осадки разделите на две части и испытайте на растворение в уксусной и соляной кислотах. Сделайте вывод из опыта.

4. Гексациано-II феррат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с растворами солей кальция и бария белые кристаллические осадки двойной соли — гексациано-II феррата кальция и калия $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и гексациано-II феррата бария и калия $\text{BaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Катионы стронция с гексациано-II ферратом калия осадка не дают.

Опыт 17. Возьмите 3 пробирки, в одну внесите две капли раствора CaCl_2 , в другую — BaCl_2 , в третью — SrCl_2 и прибавьте в каждую по две капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Напишите уравнения реакций и сделайте вывод.

5. Серная кислота H_2SO_4 , сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и другие растворимые в воде сульфаты образуют с растворами солей кальция, стронция и бария белые кристаллические осадки сульфатов ($P_{\text{CaSO}_4}=7,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $P_{\text{SrSO}_4}=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $P_{\text{BaSO}_4}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Наименее растворим сульфат бария, сульфат стронция занимает промежуточное положение, сульфат кальция обладает наибольшим значением растворимости. Вследствие этого при добавлении серной кислоты к смеси катионов II группы осадок BaSO_4 выделяется моментально, даже из разбавленных растворов, SrSO_4 — спустя некоторое время, а CaSO_4 — только из концентрированных растворов солей кальция. Осаждение CaSO_4 всегда бывает неполным.

Насыщенный раствор CaSO_4 (гипсовая вода) при нагревании осаждает BaSO_4 и SrSO_4 из растворов солей бария и стронция. Простой расчет показывает, что величина $[\text{SO}_4^{2-}]$ в растворе CaSO_4 достаточна для осаждения Ba^{2+} и Sr^{2+} даже из самых разбавленных растворов их солей:

$$\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 6,26 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда растворимость CaSO_4 равна

$$P_{\text{CaSO}_4} = \sqrt{6,26 \cdot 10^{-5}} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, равновесная концентрация сульфат-ионов в насыщенном растворе CaSO_4 равна $7,9 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, что вполне достаточно для

осаждения BaSO_4 , SrSO_4 , так как $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 9,9 \cdot 10^{-11}$, а $\text{ПР}_{\text{SrSO}_4} = 3,6 \cdot 10^{-7}$.

Для образования осадков сульфатов необходимо, чтобы

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{9,9 \cdot 10^{-11}}{7,9 \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л},$$

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{SrSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{7,9 \cdot 10^{-3}} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}.$$

На этом основании насыщенный раствор CaSO_4 применяют для открытия Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Опыт 18. Возьмите 3 пробирки, в одну внесите две капли раствора CaCl_2 , в другую — две капли BaCl_2 , в третью — две капли SrCl_2 и прибавьте две капли 2 н. раствора H_2SO_4 в каждую из них. Что происходит?

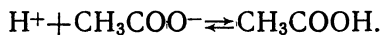
Опыт 19. Возьмите две пробирки, в одну внесите две капли раствора BaCl_2 , в другую — две капли раствора SrCl_2 и прибавьте две капли гипсовой воды в каждую пробирку. Напишите уравнения реакций и сделайте вывод из проведенного опыта.

6. Хромат калия K_2CrO_4 с растворами солей бария и стронция образует желтые кристаллические осадки хроматов BaCrO_4 и SrCrO_4 . Хромат кальция сравнительно хорошо растворим в воде. В кислой среде растворимость хроматов бария, стронция и кальция увеличивается. Так, хроматы кальция и стронция совсем не осаждаются в присутствии уксусной кислоты. Поэтому реакцию образования хроматов в уксуснокислой среде используют для отделения Ba^{2+} от Ca^{2+} и Sr^{2+} .

В качестве реактива в этом случае чаще применяют бихроматы калия или натрия. При действии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на смесь Ba^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} последние два остаются в растворе и не мешают открытию Ba^{2+} . Для полноты осаждения BaCrO_4 бихроматом калия добавляют ацетат натрия, который уменьшает концентрацию катионов водорода в растворе, появляющихся в результате равновесия, существующего в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Ацетат натрия связывает ионы водорода, образуя молекулы слабодиссоциированной уксусной кислоты:



В растворе образуется буферная смесь, состоящая из уксусной кислоты и ее натриевой соли и поддерживающая $\text{pH} = 4,74$, при котором BaCrO_4 не растворяется. И только при действии сильных кислот ($\text{pH} = 2,68$) хромат бария растворяется.

Опыт 20. Возьмите 3 пробирки, в одну внесите две капли раствора BaCl_2 , в другую — CaCl_2 , в третью — SrCl_2 и прибавьте в каждую две капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и две капли раствора NaCH_3COO . Напишите уравнения реакций и сделайте вывод из проведенного опыта.

Частные реакции катиона Ca^{2+} . Наиболее часто для открытия Ca^{2+} применяют уже рассмотренные ранее реакции.

1. С оксалатом аммония в уксуснокислой среде при нагревании до кипения. Катионы Ba^{2+} и Sr^{2+} должны быть предварительно удалены.

2. С гексациано-II ферратом калия при кипячении.

3. С серной кислотой — микрористаллическая реакция.

Опыт 21. Поместите одну каплю раствора CaCl_2 на предметное стекло, прибавьте одну каплю 2 н. раствора H_2SO_4 и слегка упарьте на водяной бане. При этом образуются красивые характерные пучки игол — кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, легко различимые под микроскопом.

4. В качестве вспомогательной реакции применяют реакцию окрашивания пламени. Летучие соли кальция, внесенные в бесцветное пламя горелки, окрашивают его в кирпично-красный цвет.

Опыт 22. Нихромовую или платиновую проволочку, предварительно очищенную, обмакните в растворе CaCl_2 , затем внесите в пламя горелки. Наблюдайте цвет пламени.

Частные реакции катиона Ba^{2+} . Для открытия Ba^{2+} чаще всего применяют из уже рассмотренных реакций следующие:

1. Реакцию с бихроматом калия в присутствии ацетата натрия при нагревании. Катионы серебра, свинца, ртути, висмута, кадмия, олова, кобальта, никеля и другие, образующие осадки с хромат-ионами, должны отсутствовать. Вещества, восстанавливающие CrO_4^{2-} до Cr^{3+} , должны быть предварительно удалены.

2. Реакцию с серной кислотой и ее солями.

3. Реакцию окрашивания пламени. Бесцветное пламя горелки окрашивается летучими солями бария в желто-зеленый цвет.

Опыт 23. Предварительно очищенную нихромовую или платиновую проволочку обмакните в растворе BaCl_2 и внесите в бесцветное пламя горелки. Наблюдайте цвет пламени.

Частные реакции катиона Sr^{2+} . Для открытия катиона Sr^{2+} обычно применяют уже рассмотренную ранее реакцию с серной кислотой или с ее солями, насыщенными растворами сульфата аммония или гипсовой воды. Обнаружению Sr^{2+} мешают катионы Ba^{2+} . В качестве вспомогательной реакции может быть применена реакция окрашивания пламени. Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя горелки в карминово-красный цвет.

Опыт 24. Предварительно очищенную нихромовую или платиновую проволочку обмакните в раствор SrCl_2 и внесите в бесцветное пламя газовой горелки. Наблюдайте цвет пламени. Оформите проведенные опыты в табл. 26.

Анализ смеси катионов I и II аналитических групп. Существуют два варианта систематического хода анализа смеси катионов I и II аналитических групп (табл. 27, 28). Каждому варианту анализа предшествуют предварительные испытания на NH_4^+ , катионы II группы и др.

Систематический анализ смеси катионов I и II групп (вариант 1) проводится с использованием данных табл. 27.

1. Осаждение карбонатов бария, стронция, кальция и магния и обнаружение NH_4^+ . Для осаждения карбонатов катионов II аналитической группы возьмите две порции по 5 капель анализируемого раствора и обработайте при кипячении до исчезновения аммиака: первую порцию — карбонатом натрия, вторую — карбонатом калия. Выделившийся аммиак указывает на наличие в растворе NH_4^+ . В присутствии Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} выпадает осадок. Центрифугируйте каждую пробу отдельно.

2. Обнаружение K^+ . В растворе, полученном после осаждения карбонатов II группы и магния раствором карбоната натрия, проведите реакцию обнаружения K^+ при помощи $\text{Na}_3[\text{CO}(\text{NO}_2)_6]$ (см. опыт 1).

Основные реакции катионов II аналитической группы

Реактивы	Ca^{+2}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3	CaCO_3 белые осадки карбонатов, хорошо растворимые в минеральных и уксусной кислотах	SrCO_3	BaCO_3
K_2CrO_4	— желтый осадок SrCrO_4 , растворимый в избытке воды, в минеральных и уксусной кислотах	—	BaCrO_4 —желтый осадок, растворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	—	—	BaCrO_4 —желтый осадок, растворимый в сильных кислотах
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	CaC_2O_4 белые осадки оксалатов, растворимые в минеральных кислотах и нерастворимые в уксусной кислоте	SrC_2O_4	BaCrO_4
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый осадок, растворимый в минеральных кислотах	—	$\text{BaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый осадок, растворимый в избытке воды и в минеральных кислотах
Na_2SO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ насыщ. р-р	CaSO_4 белый кристаллический осадок заметно растворяется в воде и в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$	SrSO_4	BaSO_4
CaSO_4 насыщ. р-р NaOH , KOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ белый осадок, заметно растворимые в воде	SrSO_4	BaSO_4
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Na_3HPO_4 $\text{pH} \approx 7$	CaHPO_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ белые осадки растворяются в минеральных и уксусной кислотах	SrHPO_4 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	BaHPO_4 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

Схема хода анализа смеси катионов I и II аналитических групп (вариант 1)

Операция	Реактивы	Катионы			
		K^+ , NH_4^+	Mg^{2+} , Ca^{2+}	Ba^{2+} , Str^{2+}	
Осаждение карбонатов и обнаружение NH_4^+ (первая проба)	Na_2CO_3 при нагревании	осадок 1 $BaCO_3$, $StrCO_3$, $CaCO_3$, Na^+ , K^+	раствор 1 $Mg_2(OH)_2CO_3$	выделение газа NH_3	
Обнаружение K^+ (раствор 1)	$Na_3[CO(NO_2)_6] + CH_3COONa$	желтый кристаллический осадок $K_3Na[Co(NO_2)_6]$			
Осаждение карбонатов (вторая проба)	K_2CO_3 при нагревании	осадок 1а $BaCO_3$, $StrCO_3$, $CaCO_3$, $Mg_2(OH)_2CO_3$	раствор 1а Na^+ , K^+	выделение газа NH_3	
Обнаружение Na^+ (раствор 1а)	$UO_2(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$	зеленовато-желтый кристаллический осадок $UO_2Na(CH_3COO)_3$			
Растворение карбонатов (осадок 1 и 1а)	CH_3COOH	раствор 2 Ba^{2+} , Str^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}		выделение CO_2	
Обнаружение и отделение Ba^{2+} (раствор 2)	$K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$	$BaCrO_4$ желтый кристаллический осадок	раствор 3 Ca^{2+} , Str^{2+} , Mg^{2+}		
Обнаружение и отделение Str (раствор 3)	$(NH_4)_2SO_4$ концентрированный раствор при нагревании	$StrSO_4$ белый кристаллический осадок	раствор 4 $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$, Mg^{2+}		
Обнаружение и отделение Ca^{2+} (раствор 4)	$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4 белый кристаллический осадок	раствор 5 Mg^{2+}		
Обнаружение Mg^{2+} (раствор 5)	$Na_2HPO_4 + NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$	$MgNH_4PO_4$ белый осадок			

Схема хода анализа смеси катионов I и II аналитических групп (вариант 2)

Операции	Реактивы	Катион		
		K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}		
Открытие NH_4^+ (отдельная проба)	NaOH или KOH (при нагревании)	осадок $Mg(OH)_2$ и частично $Ca(OH)_2$	раствор Na^+ , K^+ , (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})	выделение газа NH_3
Осаждение карбонатов	$(NH_4)_2CO_3 + NH_3 \cdot H_2O +$ $+ NH_4Cl$	осадок 1 $BaCO_3$; $SrCO_3$; $CaCO_3$	раствор 1 Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+	
Растворение карбонатов (осадок 1)	CH_3COOH	раствор 2 Ba^{2+} , Sr^{2+} ; Ca^{2+}		
Обнаружение и отделение Ba^{2+} (раствор 2)	$K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$, K_2CrO_4	осадок 2 желтые кристаллы $BaCrO_4$	раствор 3 Sr^{2+} , Ca^{2+} и избыток K_2CrO_4	
Осаждение $CaCO_3$; $SrCO_3$ (раствор 3)	Na_2CO_3 K_2CO_3	осадок 3 $SrCO_3$	осадок 3 $CaCO_3$	
Растворение карбонатов (осадок 3)	CH_3COOH		раствор 3а Sr^{2+} , Ca^{2+}	
Обнаружение и отделение Sr^{2+} (раствор 3а)	$(NH_4)_2SO_4$ концентриро- ванный раствор при на- гревании	белые кристаллы $SrSO_4$	раствор 4 $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$	
Обнаружение Ca^{2+} (рас- твор 4)	$(NH_4)_2C_2O_4$		белые крис- таллы CaC_2O_4	

3. Обнаружение Na^+ . В фильтрате, полученном после осаждения карбонатов раствором карбоната калия, выполните реакцию на Na^+ с помощью уранилацетата (см. опыт 7).

4. Растворение карбонатов катионов II группы и магния. Оба осадка карбонатов, полученные осаждением карбонатами натрия и калия, анализируют совместно.

Осадки $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ и $Mg_2(OH)_2CO_3$ промойте дистиллированной водой и растворите при нагревании в уксусной кислоте. Растворение карбонатов в кислоте сопровождается энергичным выделением оксида углерода (IV).

5. Обнаружение и отделение Ba^{2+} . К отдельной пробе полученного раствора прибавьте K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$. В присутствии Ba^{2+} образуется желтый осадок $BaCrO_4$ (опыт 19). К остальной порции уксуснокислого раствора прибавьте одну-две капли раствора ацетата натрия, смесь нагрейте на кипящей водяной бане и добавьте 2—3 капли бихромата калия (проверка на полноту осаждения). Выпавший желтый осадок $BaCrO_4$ отделите центрифугированием.

В отсутствие Ba^{2+} операцию осаждения при помощи бихромата калия опускают.

6. Обнаружение и отделение Sr^{2+} . К отдельной пробе центрифугата прибавьте насыщенный раствор сульфата аммония или сульфата кальция. Если в растворе присутствуют Sr^{2+} , то образуется белый осадок $SrSO_4$. Тогда прибавьте ко всему центрифугату 3—5 капель насыщенного раствора сульфата аммония и нагрейте. Осадок $SrSO_4$ отделите центрифугированием. В отсутствие Sr^{2+} последнюю операцию опускают.

7. Обнаружение и отделение Ca^{2+} . К отдельной пробе вновь полученного центрифугата прибавьте оксалат аммония. В присутствии Ca^{2+} образуется белый осадок CaC_2O_4 , нерастворимый в уксусной кислоте. Ко всей порции центрифугата прилейте 3—5 капель оксалата аммония. Осадок отделите центрифугированием. В отсутствие Ca^{2+} операцию осаждения при помощи оксалата аммония опускают.

8. Обнаружение Mg^{2+} . Полученный центрифугат обработайте смесью $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl + Na_2HPO_4$. При наличии катионов Mg^{2+} выделяется белый кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$ (рис. 116, 117). Для проверки полученных результатов рекомендуется проделать опыты 22, 23, 24 по окрашиванию пламени горелки в присутствии катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Систематический анализ смеси катионов I и II групп (вариант 2) проводится с использованием данных табл. 28.

1. Отделение катионов II группы от катионов I группы. Поместите приблизительно 1 мл анализируемого раствора в пробирку, прибавьте несколько капель 2 н. раствора $NH_3 \cdot H_2O$ до щелочной реакции (или до появления слабого запаха аммиака, не исчезающего при перемешивании раствора) и две капли 2 н. раствора NH_4Cl . Полученную смесь нагрейте до 60—70°C на водяной бане и добавьте 10 капель $(NH_4)_2CO_3$, хорошо перемешайте и снова нагрейте смесь до той же температуры. Осадок отцентрифугируйте и, не сливая раствора, проверьте полноту осаждения, прибавляя к центрифугату одну каплю раствора $(NH_4)_2CO_3$. Если при этом появляется муть, то полнота осаждения не достигнута. Надо еще прибавить несколько капель $(NH_4)_2CO_3$ и проделать всю операцию сначала. После достижения полноты осаждения осторожно слейте раствор с осадка в отдельную пробирку. В осадке могут содержаться $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, а в центрифугате — K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} . Осадок промойте смесью растворов $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3$.

2. а. Исследование осадка. Растворите осадок карбонатов катионов II группы в десяти каплях 2 н. раствора уксусной кислоты при перемешивании. Полученный уксуснокислый раствор испытайте на катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

б. Обнаружьте и отделите Ba^{2+} . Первоначально к двум каплям полученного раствора прибавьте три капли раствора CH_3COONa и две капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Если Ba^{2+} присутствует в растворе, то выделяется желтый осадок хромата бария $BaCrO_4$. Осадок отцентрифугируйте, растворите его в одной капле концентрированной соляной кислоты и полученный раствор испытайте с помощью реакции окрашивания бесцветного пламени горелки (опыт 23). Пламя должно окраситься в желто-зеленый цвет, что подтверждает присутствие катиона Ba^{2+} .

Катион Ba^{2+} мешает обнаружить Ca^{2+} и Sr^{2+} , поэтому, если он присутствует в растворе, его надо удалить. Для этого ко всему раствору, полученному при растворении карбонатов катионов II группы уксусной кислотой, прилейте 5 капель раствора CH_3COONa и затем добавляйте по каплям раствор $K_2Cr_2O_7$ до тех пор, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжевый цвет. Раствор с осадком хорошо перемешайте и нагрейте на кипящей водяной бане. Выпавший желтый осадок $BaCrO_4$ отделите центрифугированием. Осадок отбросьте, а центрифугат исследуйте на Ca^{2+} и Sr^{2+} . В отсутствие Ba^{2+} указанную операцию осаждения при помощи $K_2Cr_2O_7$ проводить не надо.

в. Обнаружьте и отделите Sr^{2+} . К отдельной пробе (одна капля) центрифугата прибавьте две капли насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ или $CaSO_4$. Если в растворе присутствует Sr^{2+} , то образуется белый осадок $SrSO_4$. В этом случае прибавьте ко всему центрифугату 6 капель насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ и нагрейте. Осадок $SrSO_4$ отделите центрифугированием. В отсутствие Sr^{2+} указанную операцию осаждения при помощи $(NH_4)_2SO_4$ проводить не надо.

г. Обнаружьте Ca^{2+} . К полученному после отделения Sr^{2+} центрифугату прибавьте несколько капель раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. В присутствии Ca^{2+} образуется белый осадок CaC_2O_4 , не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в минеральных кислотах.

3. Исследование центрифугата, содержащего катионы I группы.

а. Удалите NH_4^+ . Центрифугат, полученный после отделения карбонатов катионов II группы, содержит большое количество ионов NH_4^+ , а в их присутствии нельзя обнаружить катионы K^+ и Na^+ . Катионы же Mg^{2+} хорошо обнаруживаются в присутствии всех катионов I аналитической группы NH_4^+ , K^+ и Na^+ . Поэтому, чтобы обнаружить Mg^{2+} , в отдельную пробирку отлейте 5 капель центрифугата. Отдельную часть центрифугата перелейте в фарфоровый микротигель (или микрочашку). Тигель укрепите в фарфоровом треугольнике под тягой и раствор осторожно выпарьте досуха до полного прекращения выделения белого «дыма» солей аммония. Затем тигель охладите и сделайте пробу на полноту удаления NH_4^+ . Для этого возьмите небольшую крупинку сухого остатка, растворите ее в двух каплях дистиллированной воды и прибавьте две капли реактива Несслера: отсутствие красно-бурого осадка указывает на полное удаление ионов NH_4^+ . В случае неполного удаления NH_4^+ необходимо продолжить прокаливание до тех пор, пока проба с реактивом Несслера не даст отрицательного результата.

Сухой остаток, свободный от солей аммония, растворите в десяти каплях дистиллированной воды прямо в тигле. Раствор разделите на две части: одну исследуйте на K^+ , а другую — на Na^+ .

б. Обнаружьте Mg^{2+} . Возьмите две капли центрифугата для анализа Mg^{2+} и прилейте к нему смесь $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl + Na_2HPO_4$ (см. опыт 10). При наличии Mg^{2+} выделяется белый кристаллический осадок.

в. Обнаружьте K^+ . Возьмите две капли центрифугата, из которого удалены ионы NH_4^+ , и прибавьте одну каплю 2 н. раствора CH_3COOH и две капли раствора $Na_3[CO(NO_2)_6]$. В присутствии K^+ выпадает желтый кристаллический осадок (см. опыт 1). В качестве проверочной реакции проведите реакцию окрашивания пламени (см. опыт 5). Бледно-фиолетовый цвет пламени подтверждает присутствие K^+ .

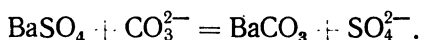
г. Обнаружьте Na^+ . Возьмите две капли центрифугата, из которого удалены ионы NH_4^+ , нейтрализуйте его до pH 7 и прибавьте две капли раствора KH_2SbO_4 (см. опыт 10). В присутствии Na^+ выпадает белый кристаллический осадок. С помощью микроскопа убедитесь, что осадок кристаллический. Аморфный осадок не является критерием присутствия в растворе катионов. Результаты анализа сообщите преподавателю.

Систематический ход анализа смеси катионов I и II аналитических групп в присутствии ионов SO_4^{2-} .

Если анализируемая смесь содержит осадок, то это может быть обусловлено наличием нерастворимых в воде соединений катионов I и II аналитических групп. Все эти соединения, за исключением сульфатов и фторидов бария, стронция и кальция, растворимы в уксусной кислоте или разбавленной соляной кислоте.

Если в анализируемой смеси присутствуют ионы SO_4^{2-} , то Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} могут находиться в виде сульфатов, нерастворимых в воде и кислотах. В этом случае сульфаты катионов II группы предварительно переводят в карбонаты трех-, четырехкратной обработкой осадка сульфатов концентрированным раствором Na_2CO_3 , концентрация карбонат-ионов в котором приблизительно равна 2 моль/л.

Не отделяя осадка сульфатов, поместите анализируемую смесь в фарфоровую чашку, добавьте в нее двух- или трехкратный объем концентрированного раствора карбоната натрия и нагрейте смесь до кипения. Кипячение продолжайте 20—30 мин. При этом происходит частичное превращение сульфатов в карбонаты:



Затем слейте жидкость с остатка. При этом удаляются образующиеся в результате обменной реакции сульфат-ионы. Осадок обработайте 3—4 раза концентрированным раствором Na_2CO_3 . После каждой обработки сливайте жидкость с осадка. При этом наряду с образованием карбонатов катионов II группы происходит осаждение ионов магния в виде основного карбоната $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. После трех-четырёхкратной обработки Na_2CO_3 сульфаты полностью превращаются в карбонаты. Образовавшийся осадок карбонатов II группы промывайте водным раствором Na_2CO_3 до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать в солянокислом растворе BaCl_2 осадка. Затем осадок растворите в уксусной кислоте и полученный раствор исследуйте на присутствие катионов Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (см. табл. 27, 28).

Контрольная задача на смесь катионов I и II групп. Получите у преподавателя контрольную задачу на катионы I и II аналитических групп. Раствор может содержать катионы K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} или некоторые из них. Для проведения систематического хода анализа достаточно взять 1—1,5 мл анализируемого раствора. Остальную часть раствора нужно оставить для предварительных испытаний и проверочных опытов. Предварительные испытания проводятся в отдельных пробирках с небольшим количеством анализируемого раствора (1—2 капли).

1. Обнаружение иона аммония NH_4^+ : а) с помощью реактива Несслера (опыт 3); б) действием едких щелочей (опыт 4).

2. Обнаружение катиона натрия Na^+ : а) действием уранилацетата (опыт 8); б) окрашиванием бесцветного пламени горелки. (опыт 9).

3. Обнаружение катиона Mg^{2+} — действием 8-оксихинолина (опыт 13).

4. Проба на катионы II аналитической группы. К двум каплям исследуемого раствора прибавить несколько капель (до щелочной среды) 2 н. раствора $NH_3 \cdot H_2O$, одну каплю раствора NH_4Cl и 3 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. В присутствии катионов II группы выпадает белый осадок. Следовательно, при проведении систематического хода анализа необходимо отделить катионы II группы от катионов I группы. Если осадок не образуется, то дальнейший анализ упрощается и сводится только к обнаружению катионов I аналитической группы.

Вопросы и задачи

1. На каком принципе основано деление катионов на аналитические группы?
2. Какие реактивы называются групповыми?
3. Какой групповой реактив у катионов I аналитической группы?
4. Какой групповой реактив у катионов II аналитической группы?
5. Каковы условия применения группового реактива для катионов II аналитической группы?
6. Можно ли в качестве группового реактива на катионы II аналитической группы применять карбонаты калия или натрия вместо карбоната аммония? Ответ мотивируйте.
7. Почему карбонат аммония не осаждает катион Mg^{2+} в присутствии солей аммония?
8. Объясните растворение $Mg(OH)_2$ в растворах HCl и NH_4Cl . Напишите соответствующие уравнения реакций.
9. Почему $BaCO_3$ легко растворяется в минеральных кислотах, а $BaSO_4$ не растворяется?
10. Рассчитайте, сколько грамм-ионов Ba^{2+} содержится в 2 л насыщенного раствора сульфата бария, если $PR_{BaSO_4} = 9,9 \cdot 10^{-11}$.
11. Рассчитайте, во сколько раз должна превысить концентрация ионов Co_3^{2-} концентрацию ионов SO_4^{2-} , чтобы было возможно перевести осадок сульфата бария в карбонат бария, если $PR_{BaCO_3} = 4,93 \cdot 10^{-9}$, $PR_{BaSO_4} = 9,9 \cdot 10^{-11}$.
12. Чему равно pH раствора, если концентрация гидроксид-ионов в нем равна 10^{-3} моль/л?
13. К 1 л 0,2 н. раствора $BaCl_2$ прилили 1 л 0,1 н. раствора серной кислоты. $PR_{BaSO_4} = 9,9 \cdot 10^{-11}$. Сколько и каких грамм-ионов останется в растворе?
14. Растворимость $CaCO_3$ равна $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите PR_{CaCO_3} .

Задание 29

Катионы III аналитической группы

Для знакомства с элементами аналитической химии качественного анализа взяты также катионы III аналитической группы. На примере этой группы углубляются и закрепляются знания в области гидролиза солей, окислительно-восстановительных процессов и химии комплексных соединений.

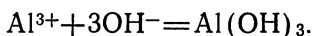
В данной работе предлагается изучить свойства катионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} .

Групповым реагентом на катионы III аналитической группы является $(NH_4)_2S$, который в нейтральной и щелочной средах при pH 7—9 осаждает катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} в виде сульфидов (FeS , Fe_2S_3 , MnS , ZnS). Al^{3+} и Cr^{3+} , сульфиды которых в водной среде подвергаются гидролизу, выпадают в виде гидроксидов состава $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$. Сульфиды катионов III группы, не растворимые в воде, ра-

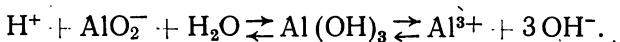
створяются в разбавленных кислотах и поэтому не осаждаются сероводородом из солянокислых растворов. Это объясняется тем, что H_2S , как очень слабая кислота, образует в растворе так мало ионов S^{2-} , что произведение растворимости таких сульфидов оказывается недостижимым. Наоборот, при замене его растворимыми солями, как $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S , которые хорошо диссоциируют на ионы, происходит полное осаждение сульфидов марганца, железа, цинка (одно из характерных свойств катионов III группы — их способность образовывать комплексные соединения и участие в окислительно-восстановительных процессах).

Частные реакции катионов III аналитической группы

Реакции катиона Al^{3+} . *Опыт 1.* Действие иона OH^- . Едкие щелочи (NaOH , KOH) при действии на растворы солей алюминия образуют осадок гидроксида алюминия при $\text{pH}=4-5$:

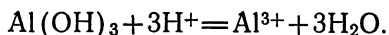


Налейте в пробирку 2—3 капли раствора хлористого алюминия и прибавьте такое же количество раствора NaOH или KOH . Наблюдайте выпадение белого студенистого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Гидроксид алюминия относится к амфотерным электролитам, которые одновременно проявляют и кислотные и основные свойства:

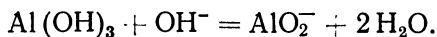


Приведенное равновесие смещается вправо под влиянием избытка иона H^+ и влево при избытке OH^- . Проверьте это на опыте.

Небольшое количество гидроксида алюминия с помощью стеклянной палочки перенесите в другую пробирку. Прибавьте несколько капель разбавленной соляной кислоты. Наблюдайте растворение осадка:

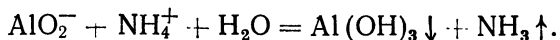


Приведите аналогичный опыт и испытайте отношение гидроксида алюминия к избытку щелочи:

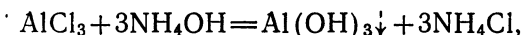


К раствору алюмината натрия, полученному при действии на $\text{Al}(\text{OH})_3$ избытком щелочи, прибавьте несколько кристалликов или несколько капель насыщенного раствора NH_4Cl , а содержимое пробирки нагрейте на водяной бане.

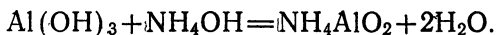
Так как аммонийные соли понижают значение pH раствора, а это приводит к усилению гидролиза алюмината натрия, то снова выпадет осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Опыт 2. Раствор аммиака NH_4OH при действии на растворы солей алюминия образует осадок гидроксида алюминия:



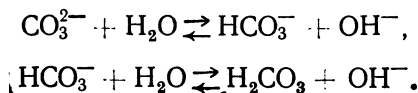
растворимый в избытке реактива с образованием алюмината аммония:



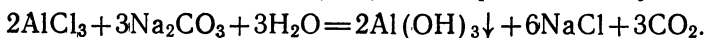
Последний при кипячении переходит снова в гидроксид алюминия. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора хлорида алюминия и добавьте несколько капель раствора аммиака. Наблюдайте выпадение белого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и его растворение.

При небольших концентрациях алюминия гидроксид образует коллоидные растворы и осадок не выделяется, но при кипячении всегда из раствора выделяется характерный аморфный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Если алюминий в растворе находится в виде алюмината, то для осаждения его аммиаком необходимо сначала прилить несколько капель какой-либо кислоты, тем самым перевести ион AlO_2^- в катион Al^{3+} и только после этого добавить небольшое количество раствора. Этот метод можно использовать для открытия иона алюминия при выполнении контрольной задачи. Если в анализируемом растворе кроме Al^{3+} предполагается присутствие других катионов III группы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}), которые с NH_4OH дают осадки, мешающие открытию иона Al^{3+} , в раствор необходимо добавить NaOH и KOH . При этом выпадает осадок гидроксидов, не растворимых в избытке щелочи.

Опыт 3. Действие иона CO_3^{2-} . При взаимодействии Na_2CO_3 или K_2CO_3 с растворами солей алюминия образуется не карбонат алюминия, а его гидроксид. Объяснение этого процесса таково: карбонаты щелочных элементов в водных растворах сильно гидролизуются, образуя ионы:



В растворе накапливается большая концентрация ионов OH^- , вследствие чего произведение концентраций ионов Al^{3+} и OH^- превышает произведение растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$, который поэтому осаждается:



Проверьте это на опыте. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора хлорида алюминия и прибавьте несколько капель раствора соды или поташа. Убедитесь, действительно ли выпадает гидроксид алюминия. Как это сделать?

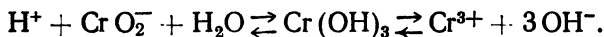
Опыт 4. Действие иона PO_4^{3-} . При действии гидрофосфата натрия на растворы солей алюминия образуется белый аморфный осадок фосфата алюминия:



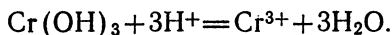
Реакция водного раствора Na_2HPO_4 слабощелочная. По мере увеличения pH раствора происходит смещение равновесия в сторону более полного осаждения фосфата. При очень сильном увеличении pH раствора (больше 8) осадок AlPO_4 растворяется с образованием алюмината. Возьмите в пробирку 2—3 капли раствора хлорида аммония и прибавьте такое же количество раствора Na_2HPO_4 . Выпавший белый осадок фосфата алюминия нерастворим в уксусной кислоте, но растворим в минеральных кислотах (HCl , HNO_3). К небольшой части полученного осадка добавьте несколько капель 1 н. раствора HNO_3 и наблюдайте растворение осадка.

Реакция катиона Cr^{3+} . **Опыт 5.** Действие иона OH^- . Едкие щелочи (NaOH , KOH) при осторожном прибавлении к слабокислым растворам

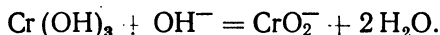
солей оксида хрома (при pH 6) выделяют серо-зеленый осадок, состоящий из смеси основных солей и гидроксида хрома. Последний является амфотерным электролитом, и в его растворе имеет место равновесие



Это равновесие смещается вправо от прибавления кислоты и влево под влиянием избытка щелочи. Поэтому с кислотами гидроксид хрома образует соли хрома (III):

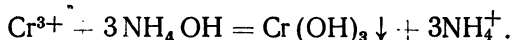


В избытке едких щелочей происходит образование солей хромистой кислоты — хромитов, которые имеют изумрудно-зеленую окраску:



Проверьте это на опыте. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора сульфата хрома и прибавьте такое же количество раствора NaOH. Небольшое количество выпавшего осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с помощью стеклянной палочки перенесите в другие две пробирки и испытайте отношение к кислотам и избытку щелочи. Объясните процесс растворения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в кислоте и щелочи, пользуясь понятием произведения растворимости.

Опыт 6. Действие гидроксида аммония NH_4OH . При действии NH_4OH на растворы солей хрома (III) образуется аморфный осадок серо-зеленого цвета гидроксида хрома:

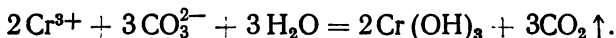


В присутствии NH_4Cl этот осадок растворим в избытке реактива с образованием комплексной соли, которая имеет фиолетовый цвет:



Это комплексное соединение в твердом состоянии довольно устойчиво, но водой частично разлагается с выделением осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора сульфата хрома и добавьте такое же количество раствора аммиака. Образовавшийся гидроксид хрома испытайте по отношению к избытку реактива в присутствии небольшого количества насыщенного раствора NH_4Cl .

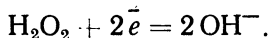
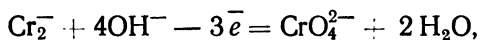
Опыт 7. Действие иона CO_3^{2-} . Карбонаты щелочных элементов выделяют из раствора солей хрома (III) серо-зеленый осадок гидроксида хрома:



Изучите эту реакцию на опыте.

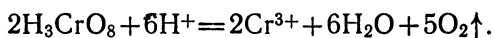
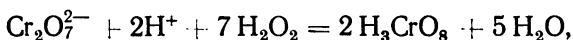
Опыт 8. Окисление Cr^{3+} в CrO_4^{2-} . Окисление трехвалентного хрома в шестивалентное состояние осуществляется различными окислителями, например: H_2O_2 , Na_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Если окисление происходит в щелочной среде, то образуются ионы CrO_4^{2-} желтого цвета. В присутствии ионов водорода в результате окислительно-восстановительного процесса происходит образование ионов CrO_7^{2-} оранжевого цвета.

а. Окисление в щелочной среде. К двум-трем каплям раствора сульфата хрома прибавьте 4—5 капель раствора NaOH и такое же количество 3%-ного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь нагрейте на водяной бане, при этом зеленая окраска раствора перейдет в желтую (образуются ионы хромата):



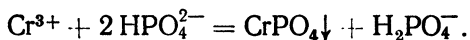
Напишите полное уравнение окисления хромита в хромат с помощью электронно-ионной схемы.

б. Окисление в кислой среде. Пероксид водорода окисляет бихромат в кислой среде до надхромовой кислоты H_3CrO_8 . При этом раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет. Однако в водном растворе надхромовая кислота неустойчива и даже при комнатной температуре легко разлагается. При этом синий цвет раствора переходит в зеленый вследствие образования солей трехвалентного хрома:



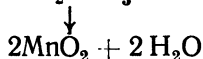
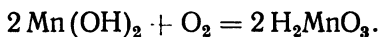
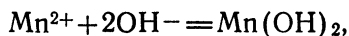
Проверьте это на опыте. К двум-трем каплям раствора хромата или бихромата калия прибавьте 5 капель 3%-ного раствора H_2O_2 , 3 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и несколько капель серного эфира (надхромовую кислоту можно извлечь эфиром, тогда синее окрашивание эфирного слоя сохранится сравнительно долго). Наблюдайте образование в органическом растворителе раствора H_3CrO_8 в виде синего кольца.

Опыт 9. Действие иона HPO_4^{2-} . Гидрофосфаты щелочных металлов осаждают аморфный осадок фосфата хрома зеленого цвета:



Налейте в пробирку 2—3 капли раствора сульфата хрома и прибавьте такое же количество раствора Na_2HPO_4 . Фосфат хрома легко растворяется в кислотах: соляной и азотной. Проверьте это на опыте и объясните процесс растворения фосфата хрома в кислотах, пользуясь понятием произведения растворимости.

Реакции катиона Mn^{2+} . Опыт 10. Действие иона OH^- . Едкие щелочи (NaOH, KOH) из растворов солей марганца (II) выделяют белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Реакцию следует проводить при pH 9—10. Осадок гидроксида марганца (II) бурет на воздухе, так как происходит окисление с образованием неустойчивой марганцоватистой кислоты, которая быстро разлагается с образованием диоксида марганца:

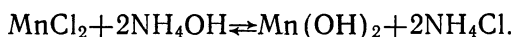


Образование марганцоватистой кислоты и ее разложение происходят быстрее в присутствии окислителя (пероксида водорода или бромной воды). Проведите соответствующий опыт.

Налейте в пробирку 2—3 капли хлорида или сульфата марганца и прибавьте такое же количество раствора NaOH. Наблюдайте за из-

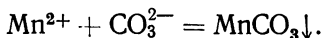
менением окраски выпавшего осадка на воздухе. Небольшое количество $Mn(OH)_2$ перенесите в другую пробирку и прилейте 2—3 капли бромной воды. Убедитесь, что в присутствии более сильного окислителя образование марганцоватистой кислоты и ее распад идут гораздо быстрее. Напишите реакцию окисления гидроксида марганца (II) бромной водой, пользуясь электронно-ионной схемой.

Опыт 11. Действие гидроксида аммония. При действии на растворы солей марганца (II) образуется осадок гидроксида марганца. Реакция обратима, так как в присутствии аммонийных солей этот гидроксид частично растворим:

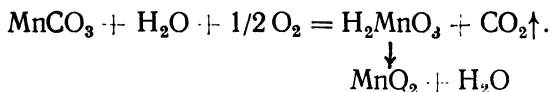


В присутствии достаточного количества хлорида аммония гидроксид аммония совсем не осаждает гидроксид марганца. В пробирку налейте 2—3 капли раствора сульфата марганца и добавьте 3 капли 2 н. NH_4OH . К выпавшему осадку добавьте несколько кристалликов NH_4Cl . Объясните процесс растворения $Mn(OH)_2$ в присутствии аммонийных солей, пользуясь понятием произведения растворимости.

Опыт 12. Действие иона CO_3^{2-} . При действии карбонатов щелочных металлов на растворы солей марганца (II) выделяется белый осадок смеси карбоната марганца и основных солей переменного состава (отличие от Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}):

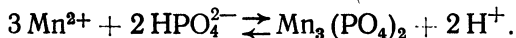


Карбонат марганца при кипячении на воздухе частично переходит в марганцоватистую кислоту и затем в двуоксид марганца:



Проверьте это на опыте. К двум-трем каплям раствора соли марганца (II) добавьте несколько капель раствора соды. Выпавший осадок нагрейте на водяной микробане. Напишите уравнения реакций.

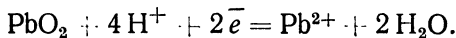
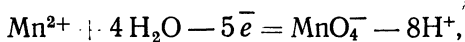
Опыт 13. Действие иона HPO_4^{2-} . Гидрофосфат натрия из растворов солей марганца (II) выделяет осадок белого цвета:



В отличие от фосфатов алюминия и хрома осадок $Mn_3(PO_4)_2$ растворяется как в минеральных кислотах, так и в уксусной кислоте. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора соли марганца (II) и добавьте такое же количество раствора Na_2HPO_4 . Осадок растворите в соляной и уксусной кислотах и объясните процесс растворения, пользуясь понятием произведения растворимости.

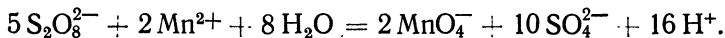
Опыт 14. Окисление Mn^{2+} в MnO_4^- . Соединения марганца в двухвалентном состоянии (Mn^{2+}) неустойчивы и легко под влиянием окислителей переходят в более устойчивые соединения марганца. Убедитесь в этом на опыте. К двум-трем каплям раствора соли марганца (II) прибавьте несколько крупинок PbO_2 и прилейте немного концентрированной азотной кислоты. Пробирку осторожно нагрейте на водя-

ной микробане в вытяжном шкафу. Наблюдайте появление малиново-розовой окраски раствора. Схема реакции:



Напишите полное уравнение окислительно-восстановительного процесса, пользуясь электронно-ионной схемой.

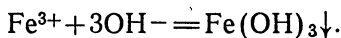
Опыт 15. Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В кислой среде в присутствии катализатора ион Ag^+ также окисляет ион Mn^{2+} в MnO_4^- . В пробирку налейте 2—3 капли раствора MnSO_4 , добавьте 5—6 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, одну каплю 2 н. H_2SO_4 , две капли раствора AgNO_3 и нагрейте на водяной микробане. Наблюдайте красно-фиолетовую окраску раствора:



Эту реакцию необходимо проводить осторожно, так как ионы хлора и другие восстановители, а также избыток Mn^{2+} мешают этой реакции. Объясните, почему?

Реакция катиона Fe^{3+} . **Опыт 16.** Действие иона OH^- . Едкие щелочи выделяют из растворов солей железа (III) красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Гидроксид железа (III) в отличие от $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ не обладает амфотерными свойствами и поэтому растворяется только в кислотах и не растворяется в избытке щелочи. В пробирку налейте 2—3 капли раствора хлорида железа и добавьте несколько капель NaOH или KOH . Испытайте отношение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ к кислотам и избытку щелочи. Напишите уравнение соответствующих реакций.

Опыт 17. Действие гидроксида аммония. NH_4OH при действии на растворы солей железа (III) образует осадок гидроксида железа (III) красновато-коричневого цвета:

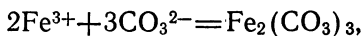


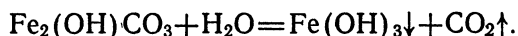
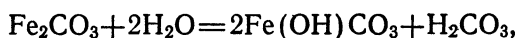
Вследствие малой величины константы произведения растворимости

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 1,1 \cdot 10^{-36}.$$

осаждение происходит даже в присутствии аммонийных солей (отличие от Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}). Избыток NH_4OH не растворяет гидроксид железа (III) по двум причинам; во-первых, потому что этот гидроксид не амфотерен (отличие от Al^{3+} , Cr^{3+}), и во-вторых, потому что он не дает комплексных катионов с NH_3 (отличие от Cr^{3+} и Zn^{3+}). Гидроксид железа (III) легко растворяется в кислотах. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора FeCl_3 и добавьте такое же количество 1 н. NH_4OH . Испытайте образовавшийся осадок в кислоте и в избытке щелочи.

Опыт 18. Действие иона CO_3^{2-} . При действии карбонатов щелочных элементов на растворы солей оксида железа образуется бурый осадок основных солей, которые при кипячении превращаются в гидроксид. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора FeCl_3 и прилейте такое же количество карбоната натрия. Образовавшийся осадок нагрейте на водяной микробане и наблюдайте изменение его окраски. Реакции протекают по уравнениям

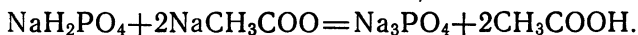




Опыт 19. Действие иона HPO_4^{2-} . При действии на растворы солей железа (III) гидрофосфатом натрия образуется желтоватый осадок фосфата железа:

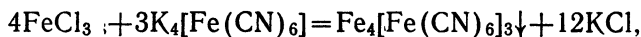


При реакции взаимодействия хлорида натрия с фосфатом натрия образуется соляная кислота, растворяющая фосфат железа. Поэтому полноты осаждения можно достигнуть, прибавляя к реагирующей смеси либо большой избыток гидрофосфата натрия, либо ацетат натрия:

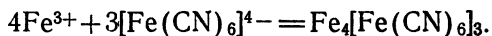


Проведите соответствующий опыт и добейтесь полноты осаждения фосфата железа.

Опыт 20. Гексациано-II феррат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ выделяет из растворов соли оксида железа синий аморфный осадок берлинской лазури:



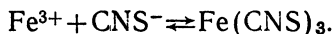
а реакция в ионной форме имеет вид



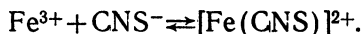
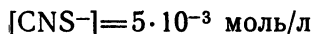
Эту реакцию проводят при pH 2. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора хлорида железа, подкислите раствор одной-двумя каплями соляной кислоты и прибавьте 2—3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдайте выпадение темно-синего осадка берлинской лазури. Другие катионы, в том числе и Fe^{2+} , не мешают обнаружению Fe^{3+} , так как с $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не реагируют. Осаждению мешает избыток $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ведущий к образованию растворимой формы берлинской лазури, переходящей в коллоидный раствор:



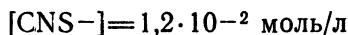
Опыт 21. Реакция с роданидом аммония. Роданид аммония или калия с ионами Fe^{3+} образует растворимый в воде роданид железа, имеющий кроваво-красную окраску:



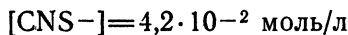
Данная реакция наиболее чувствительна, но вместе с тем она не всегда надежна. Ионы Fe^{3+} с $(\text{CNS})^-$ -ионами в зависимости от их концентрации реагируют с образованием комплексных ионов при



при

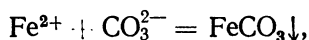


при

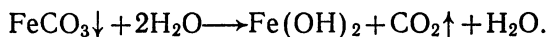


Таким образом, раствор наряду с $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ содержит другие железороданидные комплексы. Реакцию следует проводить при pH 2. Поместите в пробирку одну каплю раствора FeCl_3 , добавьте 3—4 капли раствора NH_4CNS . Наблюдайте появление кроваво-красного окрашивания. Некоторые вещества мешают появлению окраски ввиду образования комплексов с ионом Fe^{3+} . Так, например, ион F^- образует с Fe^{3+} бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$, поэтому окраска, вызванная образованием $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, быстро исчезает.

Реакция катиона Fe^{2+} . *Опыт 22.* Действие иона CO_3^{2-} . Карбонаты щелочных элементов при действии на раствор солей железа (II) образуют белый осадок углекислого железа:



который легко подвергается гидролизу, благодаря чему переходит в гидроксид железа (III):



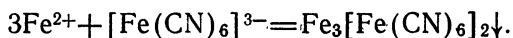
Далее, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, окисляясь кислородом воздуха, переходит в бурый гидроксид железа (III). Этот процесс быстрее протекает при нагревании. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора FeSO_4 и добавьте такое же количество карбоната натрия. Образовавшийся осадок нагрейте на водяной микробане и наблюдайте изменение его окраски.

Опыт 23. Действие иона HPO_4^{2-} . Гидрофосфат натрия выделяет из раствора солей железа (II) смесь двух малорастворимых солей FeHPO_4 и $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$. В присутствии ацетата натрия выделяется только



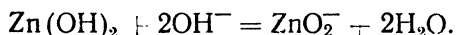
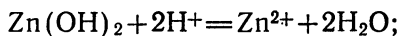
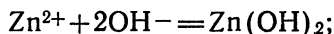
К двум-трем каплям раствора сульфата железа прибавьте несколько капель растворов Na_2HPO_4 и NaCH_3COO . Выпавший осадок нормального фосфата железа растворите в соляной и уксусной кислотах. Напишите уравнения реакций и объясните процесс растворения, пользуясь понятием произведения растворимости.

Опыт 24. Гексациано-III феррат $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из растворов солей железа (II) выделяет синий осадок турбулевой сини:



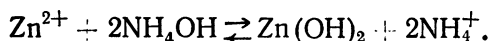
Осадок нерастворим в соляной кислоте. Едкие щелочи его разлагают с выделением гидроксида железа. Реакцию проводят при pH 2. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора FeSO_4 , подкислите раствор одной-двумя каплями соляной кислоты и прибавьте 2—3 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Быстро образуется осадок турбулевой сини. Ионы Fe^{3+} с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осадка не образуют, поэтому не мешают открытию Fe^{2+} .

Реакции катиона Zn^{2+} . *Опыт 25.* Действие иона OH^- . При постепенном добавлении едких щелочей к растворам, содержащим ион цинка, выделяется белый аморфный осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется в кислотах с образованием соответствующих солей и в избытке щелочи с образованием цинкатов:

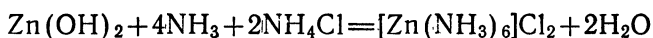


Налейте в пробирку 2—3 капли хлорида цинка и по каплям прибавляйте 1 н. раствора NaOH до выделения белого студенистого осадка $Zn(OH)_2$. Небольшое количество гидроксида цинка поместите в две пробирки и испытайте его отношение к соляной кислоте и избытку NaOH.

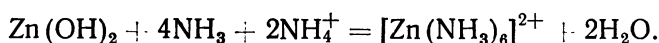
Опыт 26. Действие NH_4OH . Аммиак выделяет из раствора солей цинка белый студенистый осадок гидроксида $Zn(OH)_2$:



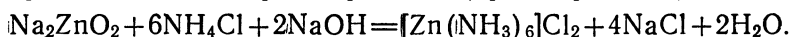
Реакция обратимая, так как образующиеся ионы аммония понижают концентрацию ионов гидроксида в растворе NH_4OH . Образовавшийся гидроксид цинка растворим в избытке реактива с образованием растворимой комплексной соли:



или

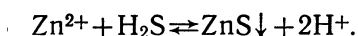


Комплексная соль состава $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$ образуется также при действии хлорида аммония на раствор цинка (при нагревании):



Образование ионами Zn^{2+} комплексной соли $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$ отличает катион цинка от катионов алюминия, хрома, железа и марганца. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора хлорида цинка и осторожно добавляйте 1 н. раствор NH_4OH . Наблюдайте появление осадка и его исчезновение при избытке реактива. Данная реакция отличает катион Zn^{2+} от катионов алюминия, хрома, железа и марганца.

Опыт 27. Действие иона S^{2-} . Из нейтральных или не слишком кислых растворов солей цинка сероводород осаждает белый кристаллический осадок сульфида цинка:



Осаждение ZnS этим реактивом в отличие от FeS и MnS объясняется тем, что величина произведения растворимости его меньше, чем величина произведения растворимости FeS и MnS :

$$ПР_{ZnS} = 1,2 \cdot 10^{-23},$$

$$ПР_{FeS} = 3,7 \cdot 10^{-19},$$

$$ПР_{MnS} = 1,4 \cdot 10^{-15}.$$

Рассмотренная реакция является обратимой, так как образовавшиеся при реакции ионы водорода смещают равновесие влево. Для полноты осаждения сульфида цинка необходимо добавить раствор $NaCH_3COO$.

В присутствии ацетата натрия образуется уксусная кислота, в которой ZnS нерастворим. К двум-трем каплям хлорида цинка прибавьте несколько капель растворов H_2S и $NaCH_3COO$. Наблюдайте выпадение белого кристаллического осадка ZnS под микроскопом. Оставшийся осадок растворите в соляной кислоте и объясните процесс растворения, пользуясь понятием произведения растворимости. Все главные реакции катионов III аналитической группы представлены в табл. 29.

Главнейшие реакции катионов III аналитической группы

Реагент	Катионы					
	Al ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺
H ₂ S	—	—	—	—	—	в уксусно-кислой среде
(NH ₄) ₂ S	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	MnS	Fe ₂ S ₃	FeS	ZnS
NH ₄ OH	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Mn(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₂	Zn(OH) ₂
NaOH и KOH	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Mn(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₂	Zn(OH) ₂
Na ₂ CO ₃ и K ₂ CO ₃	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	MnCO ₃	Fe(OH) ₃	FeCO ₃	основные соли перемного состава
Na ₂ HPO ₄ K ₄ [Fe(CN) ₆]	AlPO ₄	CrPO ₄	Mn ₃ (PO ₄) ₂ белый осадок	FePO ₄ синий осадок	Fe ₃ (PO ₄) ₂ белый осадок	Zn ₃ (PO ₄) ₂ белый осадок
NH ₄ SCN	—	—	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ темно-красный раствор Fe(SCN) ₃	Fe ₂ [Fe(CN) ₆]	Zn ₂ [Fe(CN) ₆]
K ₃ [Fe(CN) ₆]	—	—	бурый осадок	—	синий осадок	светло-желтый осадок
Действие окислителей	—	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻	—	Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ Fe ³⁺	—

Формулы химических соединений, набранные жирным шрифтом, соответствуют характерным реакциям катионов этой группы.

Анализ смеси катионов III аналитической группы

Большое разнообразие и сложность химических реакций этой группы позволяют наметить целый ряд различных методов ее анализа. Известные методы анализа отличаются друг от друга прежде всего способом первоначального разделения катионов III группы на подгруппы. Существуют четыре метода анализа.

1. Аммиачный. Разделение на подгруппы основано при действии NH₄OH в присутствии солей аммония, причем катионы Al³⁺, Cr³⁺ и Fe³⁺ осаждаются в виде гидроксидов, а катионы Mn²⁺, [Zn(NH₃)₆]²⁺ остаются в растворе.

2. Щелочной. При щелочном методе разделение на подгруппы производится действием избытка NaOH при кипячении, причем катионы Zn²⁺ образуют алюминат-ионы AlO₂⁻ и цинкат-ионы ZnO₂⁻ и остаются в растворе, а остальные катионы III группы осаждаются в виде гидроксидов.

3. Использование перекиси водорода. Для разделения на подгруппы используется действие избытка щелочи в присутствии H₂O₂. При этом катионы Al³⁺ и Zn³⁺ превращаются также в анионы AlO₂⁻ и ZnO₂⁻ и вместе с ионами CrO₄⁻, образующимися при окислении Cr³⁺ перок-

сидом водорода, остаются в растворе. Остальные катионы выпадают в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$; H_2MnO_3 ($\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

4. Ацетатный метод (применим только в отсутствие хрома). При ацетатном методе катионы Al^{3+} и Fe^{3+} осаждаются кипячением с NaCH_3COO в виде основных ацетатов $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$, а остальные катионы остаются в растворе. Следовательно, каждый метод имеет свои особенности. По ряду соображений щелочной метод можно рекомендовать как наиболее простой и надежный.

Получите у преподавателя контрольную задачу на катионы III аналитической группы. В растворе могут находиться катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} или некоторые из них.

1. Соль, содержащая катионы III аналитической группы (если она дана в твердом виде) в отдельной пробе, растворяется в воде на холоде или при нагревании. Если результат растворения положительный, то всю смесь растворяют в воде. Если же взятая проба в воде не растворилась, то всю смесь растворяют (в случае надобности при нагревании) в соляной кислоте, избегая избытка ее, так как в дальнейшем необходимо будет раствор нейтрализовать.

2. Предварительные испытания. Прежде чем приступить к систематическому анализу катионов III аналитической группы, проведите в отдельных пробах частные реакции на присутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , так как в процессе анализа они меняют свое валентное состояние и в дальнейшем можно сделать ошибки. Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} откройте действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. К двум-трем каплям раствора контрольной задачи, содержащего ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в отдельных пробирках, прибавляют такое же количество гексациано-II и III ферратов калия. Образование синих осадков турбулевой сини и берлинской лазури подтверждает присутствие этих ионов. Ион железа Fe^{3+} можно также обнаружить по появлению темно-красной окраски при действии NH_4CNS .

3. Отделение катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} от Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} . Прибавьте 25%-ный раствор NaOH к 3 мл исследуемого раствора (контрольной задачи) до сильнощелочной реакции (~ 3 мл). К такой смеси прилейте 3 мл 3%-ного раствора H_2O_2 . Содержимое пробирки тщательно перемешайте стеклянной палочкой и нагрейте в течение 2—3 мин на водяной бане. Осадок отцентрифугируйте и отделите от раствора. Под влиянием окисления раствор переходит из зеленого (ионы трехвалентного хрома) в светло-желтый (ионы CrO_4^{2-}). Ионы Fe^{3+} осаждаются щелочью в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который дальнейших изменений не претерпевает. Образующиеся сначала осадки $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при прибавлении избытка щелочи растворяются с образованием ионов AlO_2^- и CrO_2^- и, наконец, ионы CrO_2^- окисляются пероксидом водорода в ионы CrO_4^{2-} . Пероксид водорода также окисляет частично осажденные ионы Mn^{2+} в $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и переводит последнюю в $\text{H}_2\text{MnO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

4 Исследование осадка. Осадок, содержащий $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 , растворите в разбавленной азотной кислоте.

а. Открытие иона марганца. К двум-трем каплям полученного раствора прибавьте небольшое количество PbO_2 и несколько капель концентрированной азотной кислоты. Пробирку осторожно нагрейте

на водяной микробане (вытяжной шкаф). Появление малиново-фиолетовой окраски указывает на присутствие иона марганца.

б. Реакции на присутствие иона Fe^{3+} не проводите, так как они были проведены раньше.

5. Исследование центрифугата с ионами CrO_4^{2-} , AlO_2^- , ZnO_2^- .

а. Открытие ионов хрома. Если раствор окрашен в желтый цвет, свидетельствующий о наличии иона CrO_4^{2-} , откройте его следующей реакцией. К небольшому количеству раствора, содержащего ион CrO_4^{2-} , прибавьте 2 н. раствора серной кислоты до перехода желтой окраски в оранжевую. Сюда же прибавьте несколько капель эфира и одну-две капли 3%-ного раствора H_2O_2 . Содержимое пробирки быстро взболтайте. Образовавшаяся синяя окраска эфирного слоя указывает на присутствие иона CrO_4^{2-} .

б. Прежде чем проводить открытие иона алюминия и цинка, необходимо из исследуемого раствора удалить ион CrO_4^{2-} прибавлением к нему раствора хлорида бария. Выпавший желтый осадок хромата бария отцентрифугируйте, а в центрифугате откройте ионы алюминия и цинка. Если в растворе отсутствует ион хрома, то последнюю операцию с BaCl_2 не проводите.

в. Открытие иона алюминия. К двум-трем каплям центрифугата, содержащего ион AlO_2^- , добавьте несколько кристаллов NH_4Cl . Содержимое пробирки нагрейте на водяной микробане. При этом ион AlO_2^- превращается в $\text{Al}(\text{OH})_3$. Образование белого хлопьевидного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ указывает на присутствие Al^{3+} . Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ отделите с помощью центрифуги, в растворе остаются ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (центрифугат).

г. Открытие иона цинка. Чтобы обнаружить ион цинка, 2—3 капли центрифугата подкислите 2 н. раствором уксусной кислоты и добавьте несколько капель сероводородной воды. Выпадение белого осадка сульфида цинка указывает на присутствие иона цинка. Результаты контрольной задачи сообщите преподавателю.

Задание 30

Ионы IV и V групп

К IV аналитической группе относятся катионы: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Au^{3+} и др. Здесь будут рассмотрены Ag^+ , Pb^{2+} и Cu^{2+} .

По химическим свойствам катионы IV аналитической группы делятся на две подгруппы. К первой подгруппе (подгруппа серебра) относятся катионы Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} , которые осаждаются соляной кислотой в виде хлоридов. Ко второй подгруппе (подгруппа меди) относятся катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , хлориды которых хорошо растворимы в воде. Эти химические свойства используются при анализе для отделения катионов первой подгруппы от второй.

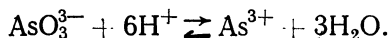
Ионы меди Cu^{2+} имеют голубой цвет, ионы Ag^+ и Pb^{2+} бесцветны.

Групповым реагентом на катионы IV группы является сероводород в кислой среде. Он осаждает их в виде сульфидов в солянокислой среде при pH 0,5, что отвечает 0,3 н. раствору HCl . Сульфиды кати-

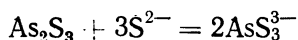
онов IV группы нерастворимы в едких щелочах и сульфидах щелочных металлов.

К V аналитической группе относятся ионы мышьяка, сурьмы, олова, германия и др. Здесь будут рассмотрены лишь ионы мышьяка и олова.

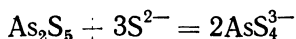
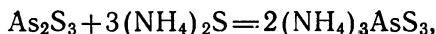
Особенностью мышьяка, сурьмы и олова является то, что они в растворах своих соединений образуют главным образом анионы, например AsO_3^{3-} (или AsO_2^-), AsO_4^{3-} , $[\text{SnCl}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, а не катионы As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Однако, поскольку они образуют сульфиды, отвечающие соответствующим катионам (например, As_2S_3 — катиону As^{3+}), их рассматривают как катионы и часто называют катионами V группы. Можно представить, что, например, в случае As(III) в растворе имеет место равновесие



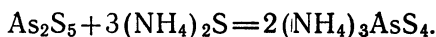
В нейтральных растворах концентрация $[\text{As}^{3+}]$ очень мала и, следовательно, не может быть превышено $\text{Pr}_{\text{As}_2\text{S}_3}$ и осадок не выпадает. Лишь при сильном подкислении раствора равновесие смещается вправо, увеличивается концентрация $[\text{As}^{3+}]$ и имеет место выпадение осадка As_2S_3 . Отсюда следует, что осаждение сероводородом ионов V группы можно проводить только в кислой среде. Сульфиды As, Sb и Sn (IV) в отличие от сульфидов катионов IV группы, имеют кислотный характер. При взаимодействии с растворимыми сульфидами (Na_2S , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) они образуют тиосоли, или сульфосоли, т. е. соли тиокислот, например:



или



или

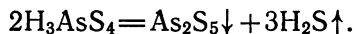
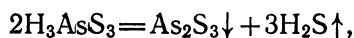


По составу тиокислоты — аналоги соответствующих кислородных кислот, в которых кислород замещен серой (табл. 30).

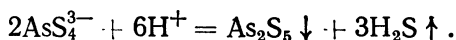
Таблица 30

Название кислородных кислот	Формула	Название тиосерных кислот	Формула	Название солей тиокислот
Мышьяковистая	H_3AsO_3	тиомышьяковистая	H_3AsS_3	тиоарсениты
Мышьяковая	H_3AsO_4	тиомышьяковая	H_3AsS_4	тиоарсенаты
Сурьмянистая	H_3SbO_3	тиосурьмянистая	H_3SbS_3	тиоантимониты
Сурьмяная	H_3SbO_4	тиосурьмяная	H_3SbS_4	тиоантимонаты
Оловянная	H_2SnO_3	тиооловянная	H_2SnS_3	тиостаннаты

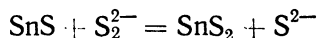
Соли тиокислот — устойчивые соединения; натриевые, калиевые и аммонийные тиосоли хорошо растворимы в воде. Наоборот, свободные тиокислоты — неустойчивы и легко разлагаются с образованием сульфида и сероводорода, например:



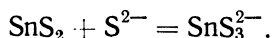
Отсюда следует, что при подкислении растворов тиосолей в осадок будут выпадать соответствующие сульфиды, например:



Следует отметить, что сульфид олова (II) в отличие от сульфида олова (IV) с указанными реактивами тиосолей не образует, сказывается основной характер SnS. Однако растворимую в воде тиосоль он образует с полисульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. В этом случае полисульфид аммония, являясь окислителем, переводит сульфид олова (II) в сульфид олова (IV), который затем легко образует тиосоль:



и далее



Поскольку полисульфид аммония растворяет все сульфиды элементов V группы (включая и SnS) с образованием тиосолей, он является групповым реагентом на ионы этой группы.

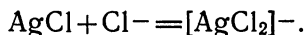
Вместо $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ в качестве группового реагента можно употреблять и Na_2S . Однако в этом случае при отделении ионов V группы от IV группы надо ион олова (II) окислить в ион олова (IV).

Итак, катионы IV аналитической группы осаждаются сероводородом и его растворимыми солями в нейтральной, щелочной и кислой средах. Ионы V аналитической группы осаждаются сероводородом только в кислой среде. В нейтральной и щелочной средах сульфиды V группы не образуются. Реагенты $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и Na_2S не могут осадить ионы V группы, поскольку они с их сульфидами образуют тиосоли.

Общие реакции ионов IV группы

Действие группового реагента 1-й подгруппы. Соляная кислота и ее соли при взаимодействии с солями ионов 1-й подгруппы IV группы образуют белые осадки: AgCl , PbCl_2 . Осадок PbCl_2 растворим в горячей воде. Это свойство используют для отделения иона Pb^{2+} от иона Ag^+ . Частично растворяется PbCl_2 и в холодной воде. По этой причине раствор HCl не полностью осаждаёт ионы Pb^{2+} . Они оседают в центрифугате и осаждаются потом групповым реагентом IV группы.

Осадок AgCl легко растворяется в реагентах, с которыми ион Ag^+ образует комплексные соединения. Такими реагентами являются растворы аммиака, KCN и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Частично AgCl растворяется в концентрированных растворах соляной кислоты и ее солей:



Поэтому более полное осаждение Ag^+ достигается при употреблении разбавленных растворов хлоридов.

Ионы 2-й подгруппы IV группы (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}) не осаждаются раствором HCl , так как их хлориды растворимы в воде (отличие от 1-й подгруппы).

Опыт 1. Налейте в пробирку одну каплю раствора AgNO_3 , в другую — одну каплю раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Добавьте в каждую по две

капли 2 н. раствора HCl. Отцентрифугируйте осадки. Проверьте растворимость осадка AgCl в растворе NH₄OH, а осадка PbCl₂ — в горячей воде. Добавьте затем в первую пробирку 2—3 капли 2 н. раствора HNO₃, а содержание второй пробирки охладите под краном водопроводной водой. Что наблюдается?

Действие группового реагента IV группы. Сероводород в солянокислой среде осаждает катионы IV группы (при этом ионы Ag⁺, Hg₂²⁺ и частично Pb²⁺ выделены путем осаждения хлорид-ионом Cl⁻).

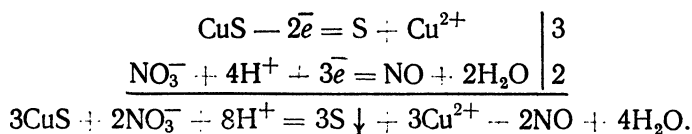
Наиболее полное осаждение достигается при концентрации соляной кислоты в растворе 0,3 н. (рН 0,5). Получить это значение рН раствора можно так. Сначала исследуемый раствор сделать нейтральным (нейтрализовать самую кислоту). Затем точно определить его объем и прибавить к раствору 1/5 объема 2 н. раствора HCl.

Другие кислоты для подкисления раствора непригодны (HNO₃ окисляет H₂S, H₂SO₄ дает осадок с Pb²⁺ и т. д.).

Следует иметь в виду, что катионы IV группы легко образуют коллоидные растворы сульфидов. Чтобы этого избежать, осаждение надо вести из горячего раствора. Но это, в свою очередь, уменьшает полноту осаждения вследствие малой растворимости H₂S в горячем растворе. Поэтому в конце осаждения исследуемый раствор надо разбавить равным объемом холодной дистиллированной воды и опять пропустить сероводород.

Условия применения группового реагента H₂S нужно строго соблюдать.

Опыт 2. В одну пробирку поместите 4 капли раствора Pb(NO₃)₂, в другую — 4 капли раствора Cu(NO₃)₂ или CuSO₄. Разбавьте каждый раствор шестью каплями дистиллированной воды, а затем подкислите, раствор свинцовой соли — двумя каплями (1/5 объема) 2 н. раствора CH₃COOH, раствор медной соли — двумя каплями (1/5 объема) 2 н. HCl. Пропустите в оба раствора H₂S. Отцентрифугируйте осадки и испытайте их растворимость сначала в разбавленной соляной кислоте, а затем в разбавленной азотной кислоте при нагревании на водяной бане:

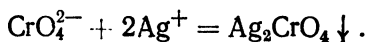


Частные реакции катионов IV группы

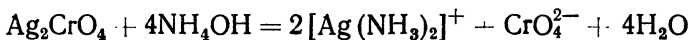
Реакции катиона серебра. Как уже отмечалось, разбавленные растворы HCl и ее солей образуют с растворами солей серебра практически нерастворимый в воде осадок AgCl, хорошо растворимый в избытке раствора NH₄OH с образованием растворимой в воде комплексной соли серебра [Ag(NH₃)₂]Cl. При последующем действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок (если содержание Ag⁺ мало, то образуется муть). Эти свойства солей серебра используются для его обнаружения.

Реакция проводится в три этапа: 1) выпадение осадка AgCl, 2) растворение AgCl в избытке NH₄OH, 3) выпадение осадка (мути) при действии раствором HNO₃. Все три этапа выполняются в указанной последовательности в одной и той же пробирке (см. опыт 1).

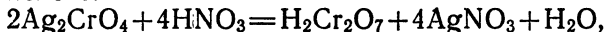
Опыт 3. К двум-трем каплям раствора AgNO_3 прибавьте две капли раствора K_2CrO_4 . Выпадает кирпично-красный осадок хромата серебра:



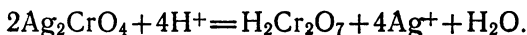
Осадок разделите на три части. На одну часть подействуйте раствором уксусной кислоты, на вторую — раствором NH_4OH , на третью — раствором HNO_3 . Ag_2CrO_4 малорастворим в уксусной кислоте, но он растворяется в аммиаке:



и в азотной кислоте:

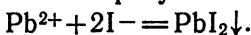


или



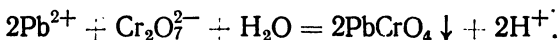
Реакция катиона свинца Pb^{2+} .

Опыт 4. К двум каплям раствора соли свинца прибавьте столько же раствора йодида калия. Образуется желтый осадок PbI_2 :



Отцентрифугируйте осадок и отделите его от раствора. Добавьте к осадку 4 капли 2 н. раствора CH_3COOH и хорошо нагрейте на водяной бане. Наблюдайте растворение осадка. Перенесите пробирку с раствором в штатив и оставьте ее там для медленного охлаждения. Через 10—15 мин наблюдайте выпадение блестящих золотистых кристаллов.

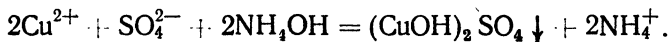
Опыт 5. К двум каплям раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ прибавьте 3 капли раствора CH_3COONa и две капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Наблюдайте образование желтого осадка:



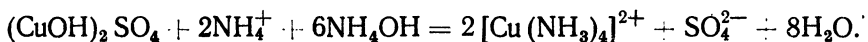
Осадок хорошо растворяется в щелочах, незначительно — в разбавленной азотной кислоте и практически не растворяется в растворах уксусной кислоты и аммиака.

Реакция катиона меди Cu^{2+} .

1. Гидроксид аммония, взятый в небольших количествах, с раствором соли меди образует сине-зеленый осадок основной соли:

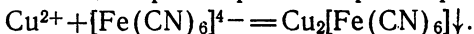


Осадок легко растворяется в избытке реагента с образованием иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ интенсивно-синего цвета:



Чувствительность реакции характеризуется предельным разбавлением 1 : 25000.

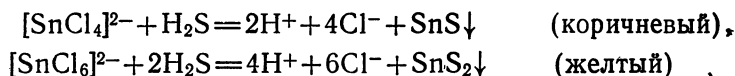
2. Гексациано-(II) феррат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ образует с раствором соли меди красно-бурый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, малорастворимый в разбавленных кислотах, но растворимый в растворе аммиака:



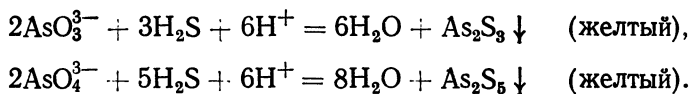
Эта реакция чувствительнее предыдущей: предельное разбавление равно 1 : 1 000 000.

Общие реакции ионов V группы

Сероводород H_2S в солянокислой среде осаждает ионы V группы, как и ионы IV группы, в виде сульфидов:



и

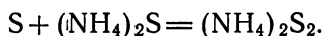


Так как последняя реакция протекает очень медленно, то для ускорения ее H_2S пропускают в горячий сильноокислый раствор (10—12 н. HCl).

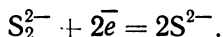
Сероводород — ядовитый газ, опыты с ним проводятся под тягой. (Под тягой также наливаются растворы, содержащие сероводород).

Сульфиды ионов V группы в отличие от сульфидов ионов IV группы растворяются в полисульфиде аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Это позволяет отделить ионы V группы от ионов IV группы из их смеси. Поэтому полисульфид аммония является групповым реагентом на ионы V группы.

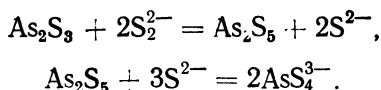
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ получают растворением серы в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при подогривании¹:



Он содержит дисульфид-ион S_2^{2-} , который в реакциях выступает как окислитель:



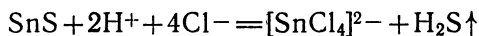
Благодаря этому при взаимодействии полисульфида аммония с сульфидами катионов V группы они переходят в высшую степень окисления и, обладая кислотным характером, легко растворяются с образованием тиосолей, например:



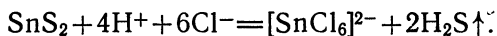
Эти же сульфиды, кроме SnS , растворяются с образованием тиосолей (без изменения степени окисления) в растворах Na_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

При подкислении растворов тиосолей они легко разлагаются с образованием сульфидов.

Сульфиды олова растворяются в концентрированной соляной кислоте при нагревании (отличие от сульфидов мышьяка)²:



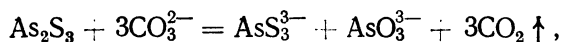
и



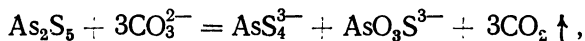
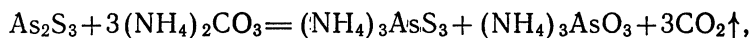
¹ Полисульфид аммония обычно обозначают формулой $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. Раствор его содержит смесь различных сульфидов от $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ до $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$.

² Сульфиды мышьяка растворяются в концентрированной HNO_3 и царской водке.

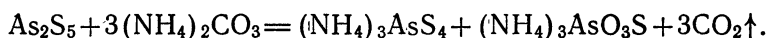
Сульфиды мышьяка хорошо растворяются в растворе карбоната аммония (отличие от сульфидов олова):



или

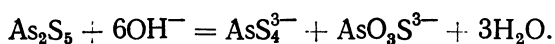


или

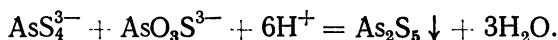


Эти различия используются в анализе. Окситиосоли $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3\text{S}$ можно рассматривать как соль $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$, в молекуле которой один атом кислорода замещен на атом серы.

Окситиосоли образуются при взаимодействии сульфидов катионов в высшей степени окисления As_2S_5 , Sb_2S_5 и SnS_2 со щелочью, например:



При подкислении таких растворов снова выпадает исходный сульфид, например:



Опыт 6. В одну пробирку поместите 4 капли раствора соли мышьяка (III), в другую — столько же раствора соли мышьяка (V).

Все соли мышьяка и их растворы сильноядовиты.

Прибавьте к растворам по 5—7 капель концентрированной HCl , нагрейте на водяной бане и пропускайте через них сероводород (3—5 мин). Отцентрифугируйте осадки. Разделите осадок в первой пробирке на 3 части и исследуйте его растворимость: 1) в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$; 2) в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 3) в концентрированной HCl . Осадок во второй пробирке также разделите на 3 части и исследуйте его растворимость в тех же реагентах.

В пробирки, в которых осадки растворились, внесите по 2—3 капли 2 н. раствора HCl . Какие осадки выпадают? Напишите уравнения реакций их образования.

Опыт 7. В одну пробирку поместите 4 капли раствора соли олова (II), в другую — 4 капли раствора соли олова (IV). Подкислять растворы солей не нужно, так как они, чтобы предотвратить гидролиз (образование осадков основных солей), подкислены при приготовлении. Пропустите через взятые растворы H_2S . Каков цвет осадка? Отцентрифугируйте осадки, а затем, как и в предыдущем опыте, разделите осадок в каждой пробирке на 3 части и исследуйте растворимость его: 1) в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$; 2) в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 3) в концентрированной HCl .

В пробирку с раствором тиосоли добавьте одну-две капли 2 н. раствора HCl . Какой осадок выпадает? Сопоставьте результаты опытов 6 и 7. Сделайте соответствующие выводы.

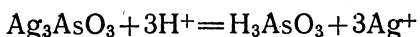
Частные реакции ионов V группы

Реакции арсенит-иона AsO_3^{3-} .

Опыт 8. К трем каплям раствора Na_3AsO_3 прибавьте одну каплю раствора AgNO_3 . Отметьте цвет осадка. Осадок отцентрифугируйте

и исследуйте на растворимость в растворе азотной кислоты и в растворе аммиака.

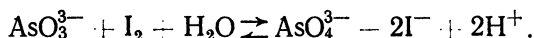
Осадок растворим в кислотах, а также в растворе аммиака:



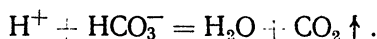
и



Опыт 9. К трем каплям раствора Na_3AsO_3 прибавьте на кончике микрошпателя несколько кристалликов NaHCO_3 и хорошо перемешайте стеклянной палочкой. Когда соль растворится, добавьте одну каплю раствора йода. Наблюдайте, обесцвечивание раствора вследствие протекания реакции:



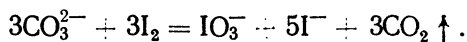
Слабощелочная среда благоприятствует смещению равновесия слева направо вследствие уменьшения концентрации ионов водорода:



Применять для этой цели растворы щелочей, а также Na_2CO_3 нельзя, так как они реагируют с раствором I_2 , обесцвечивая его в отсутствие AsO_3^{3-} .



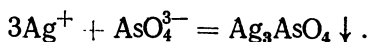
и



Будут ли производить подобное действие другие окислители, например растворы брома, хлора?

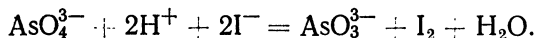
Реакции арсенат-иона AsO_4^{3-} .

Опыт 10. Поместите в пробирку 3 капли раствора Na_3AsO_4 , проверьте реакцию раствора и сделайте ее нейтральной (как?), после чего добавьте одну каплю раствора AgNO_3 :



Отметьте цвет осадка, исследуйте его на растворимость в азотной кислоте и растворе аммиака.

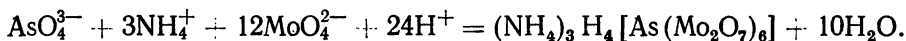
Опыт 11. 3 капли Na_3AsO_4 подкислите одной-двумя каплями концентрированного раствора HCl , затем добавьте 3 капли раствора KI и 5 капель бензола (для экстрагирования выделяющегося йода). Смесь хорошо перемешайте. Наблюдайте характерную окраску бензольного кольца над раствором вследствие выделения свободного йода:



С помощью этой реакции ион AsO_4^{3-} можно обнаружить в присутствии иона AsO_3^{3-} .

Опыт 12. К трем каплям раствора арсената добавьте 15 капель молибденовой жидкости и несколько кристаллов соли NH_4NO_3 (влияние одноименного иона на выделение осадка). Смесь перемешайте стеклянной палочкой и хорошо нагрейте на водяной бане.

Выделяется желтый кристаллический осадок комплексной соли $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$:

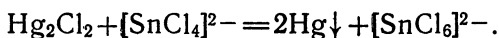
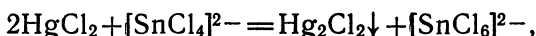


Осадок малорастворим в HNO_3 , но хорошо растворяется в щелочах и NH_4OH . Мешает реакции присутствие восстановителей (в этом случае раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ синеет). Для устранения действия восстановителей к исследуемому раствору добавляют несколько капель концентрированной HNO_3 , смесь кипятят, после чего добавляют молибденовую жидкость. Последнюю всегда следует добавлять в большом избытке.

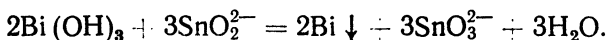
Данной реакцией ион AsO_4^{3-} можно обнаружить в присутствии всех ионов V группы.

Реакции иона олова (II). В солянокислом растворе олово (II) находится в виде комплексного иона $[\text{SnCl}_4]^{2-}$.

Опыт 13. Поместите в пробирку две капли раствора соли олова (II). Прибавьте туда же одну каплю раствора HgCl_2 . Хлорид ртути HgCl_2 (сулема) восстанавливается в растворе соли олова (II) до ртути (I) (белый осадок Hg_2Cl_2), а затем до металлической ртути. В результате белый осадок делается серым:



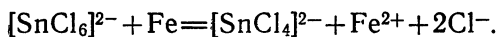
Нитрат висмута при взаимодействии с раствором олова (II) в сильнощелочной среде образует черный осадок металлического висмута:



Реакции иона олова (IV) $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. В солянокислом растворе олово (IV) находится в виде комплексного иона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

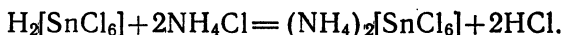
Опыт 14. Возьмите в пробирку 4 капли солянокислого раствора олова (IV) и внесите туда небольшой кусочек металлического железа. Через 10 мин отделите центрифугат от остатка железа. К центрифугату добавьте одну каплю раствора сулемы. Что наблюдается?

Металлическое железо Fe, прибавленное к солянокислому раствору соли олова (IV), восстанавливает ион $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ до иона $[\text{SnCl}_4]^{2-}$:



Образовавшийся ион $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ обнаруживается затем с помощью хлорида ртути (II) (см. опыт 13).

Опыт 15. На предметное стекло поместите одну каплю исследуемого солянокислого раствора олова (IV). Прибавьте к ней одну каплю 2 н. раствора NH_4OH и одну каплю 2 н. раствора HCl . Стекло осторожно нагрейте над пламенем горелки до образования хорошо заметной каймы сухой соли вокруг капли. После остывания раствора рассмотрите кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ под микроскопом. Они имеют форму бесцветных октаэдров. Реакция протекает так:



Чувствительность реакции: открываемый минимум 0,05 мкг, предельное разбавление 1:200 000. Другие ионы V группы не мешают.

Опыт 16. Получите у преподавателя контрольную задачу (раствор) на ионы IV и V групп аналитических групп.

Раствор может содержать ионы серебра, свинца (II), меди (II), мышьяка (III, V), олова (II, IV). Для анализа взять 1,5—2 мл раствора (30—40 капель). Анализ начинайте с предварительных испытаний.

1. Предварительные испытания.

а. Обнаружение катиона Cu^{2+} . Если раствор окрашен в голубой цвет, то можно предположить присутствие Cu^{2+} . Для его обнаружения к двум каплям раствора контрольной задачи прибавить 4—5 капель концентрированного раствора аммиака. Ярко-синяя окраска указывает на присутствие катиона меди.

б. Обнаружение иона AsO_4^{3-} . К пяти каплям раствора прибавьте две капли концентрированной HNO_3 и нагрейте на водяной бане (для окисления AsO_2^- в AsO_4^{3-}). Осадок отцентрифугируйте. К двум каплям центрифугата прибавьте в избытке молибденовую жидкость (8—10 капель), прокипятите и дайте отстояться. В присутствии AsO_4^{3-} выпадает желтый кристаллический осадок.

в. Проверка на присутствие ионов 1-й подгруппы IV группы. К двум каплям раствора прибавьте 2—3 капли 2 н. раствора HCl . В присутствии ионов серебра или свинца выпадает белый осадок.

2. **Осаждение катионов 1-й подгруппы IV группы.** К исследуемому раствору (1,5—2 мл) прибавьте 10—15 капель 2 н. раствора HCl , перемешайте стеклянной палочкой и нагрейте 2—3 мин на водяной бане, затем охладите до комнатной температуры и отцентрифугируйте.

В осадке — AgCl и PbCl_2 ; исследуйте осадок по п. 3. В центрифугате — Cu^{2+} (Pb^{2+}) и ионы V группы; центрифугат исследуйте по п. 4.

3. Исследование осадка.

а. Промывание осадка. Добавьте к осадку 1 мл дистиллированной воды, 4—5 капель 2 н. раствора HCl , перемешайте и центрифугируйте (центрифугат отбросьте).

б. Обнаружение иона Pb^{2+} . К осадку добавьте 30—40 капель (1,5—2 мл) дистиллированной воды, нагрейте на водяной бане, отцентрифугируйте и в центрифугате обнаружьте свинец реакцией с раствором йодида калия. Золотисто-желтые кристаллы указывают на присутствие свинца.

в. Обнаружение иона Ag^+ . Если свинец обнаружен, то к осадку (см. п. 3, б) прибавьте еще 2—3 мл дистиллированной воды, нагрейте, перемешайте и отцентрифугируйте. Проверьте центрифугат на содержание иона Pb^{2+} и затем его отбросьте. Промывание проводите до тех пор, пока промывная вода не даст отрицательной реакции на ион свинца (реакция с йодидом калия). После этого осадок растворите в 8—10 каплях концентрированного раствора аммиака, хорошо перемешайте и отцентрифугируйте.

Центрифугат перенесите в другую пробирку и добавьте к нему 3—5 капель концентрированной HNO_3 . Появление мути или выпадение белого осадка указывают на присутствие иона серебра.

4. **Осаждение меди и ионов V группы.** В центрифугате (см. п. 2) могут находиться ионы: Cu^{2+} , Pb^{2+} , $[\text{SnCl}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, AsO_2^- , AsO_4^{3-} .

Перед тем, как приступить к исследованию, надо установить определенную кислотность раствора (рН 5).

Так как последняя неизвестна, то раствор сначала нейтрализуйте концентрированным раствором аммиака (проба на лакмус), затем прибавьте 2 н. раствор HCl в количестве до $\frac{1}{5}$ общего объема раствора. (Для ускорения осаждения AsO_4^{3-} рекомендуется добавлять 2—3 капли спиртового раствора йода или раствора NH_4I .) Нагрейте раствор на кипящей водяной бане и в горячий раствор 3—5 мин пропускайте сероводород (тяги).

Затем разбавьте раствор равным объемом холодной дистиллированной воды и снова пропускайте сероводород 2—3 мин. Осадок отцентрифугируйте и проверьте полноту осаждения свежеприготовленной сероводородной водой.

В осадке могут находиться CuS , PbS (следы), As_2S_3 , SnS , SnS_2 . Осадок промойте 2—3 мл воды, прибавив к ней 5—6 капель 2 н. раствора NH_4Cl , и исследуйте по п. 5.

5. Разделение ионов IV и V групп. К осадку (п. 4) прибавьте 20—30 капель раствора полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, хорошо перемешайте и слегка нагрейте на водяной бане (до 40°C), после чего отделите осадок центрифугированием, а центрифугат слейте в другую пробирку. Осадок еще раз обработайте полисульфидом аммония и центрифугат прилейте к первой порции.

В осадке могут находиться $\text{CuS}(\text{PbS})$, в центрифугате AsS_4^{3-} , Sn_3^{3-} .

Вместо полисульфида аммония можно пользоваться сульфидом натрия Na_2S , но тогда перед операцией 4 надо окислить олово (II) в олово (IV) путем добавления к центрифугату (п. 2) трех-четырех капель перекиси водорода и нагревания раствора на водяной бане (для удаления избытка H_2O_2).

6. Обнаружение иона меди. Осадок $\text{CuS}(\text{PbS})$ растворить в концентрированной HNO_3 и обнаружить Cu^{2+} действием 25%-ного раствора аммиака (см. п. 1, а).

7. Исследование раствора тиосолей.

а. Разрушение тиосолей. К центрифугату (п. 5) прибавляйте по каплям 2 н. раствор HCl до слабокислой реакции (проба на лакмус), перемешайте, нагрейте, центрифугируйте. Центрифугат отбросьте. В осадке — SnS_2 , As_2S_5 .

б. Отделение мышьяка от олова. Осадок (п. 7, а) промойте, для этого возьмите 1—2 мл дистиллированной воды с пятью-шестью каплями раствора NH_4Cl , добавьте 5 капель концентрированной HCl , 5 капель дистиллированной воды, нагревайте на водяной бане 3—4 мин. Центрифугируйте, затем центрифугат перенесите в другую пробирку.

В осадке — As_2S_5 , в центрифугате — $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

в. Обнаружение мышьяка. Мышьяк обнаруживали при предварительных испытаниях (п. 1, б). Поэтому обнаружение его в ходе анализа будет проверочным.

К осадку (п. 7, б) прибавьте 5 капель дистиллированной воды и избыток твердой соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, немного подогрейте при перемешивании и отцентрифугируйте. К центрифугату по каплям добавляйте 2 н. раствор HCl . В присутствии мышьяка выпадает желтый осадок As_2S_5 .

Можно обнаружить мышьяк, как указано в п. 1, б.

г. Обнаружение олова. Центрифугат (п. 7, б) содержит олово (IV), которое надо перевести в олово (II). Для этого к кислому раствору добавьте металлическое железо (лучше в виде порошка). Когда закончится реакция, отцентрифугируйте осадок и к центрифугату добавьте одну-две капли раствора хлорида ртути (II). Выпадение белого осадка Hg_2Cl_2 , постепенно сереющего, укажет на присутствие олова.

Если олово (IV) не переводить в олово (II), то его легко обнаружить микрокристаллоскопической реакцией, как описано в опыте 15.

Результаты исследования сообщите преподавателю.

Краткая схема анализа смеси ионов IV и V аналитических групп

1. Предварительные испытания:
 - а) обнаружение иона Cu^{2+} ,
 - б) обнаружение иона AsO_4^{3-} ,
 - в) проверка на присутствие ионов 1-й подгруппы IV группы.
2. Осаждение катионов 1-й подгруппы IV группы.
3. Исследование осадка:
 - а) промывание осадка,
 - б) обнаружение иона Pb^{2+} ,
 - в) обнаружение иона Ag^+ .
4. Осаждение иона Cu^{2+} и ионов V группы.
5. Разделение ионов IV и V групп.
6. Обнаружение иона Cu^{2+} .
7. Исследование раствора тиосолей:
 - а) разрушение тиосолей,
 - б) отделение мышьяка от олова,
 - в) обнаружение мышьяка,
 - г) обнаружение олова.
8. Составление отчета о проделанной работе.

Вопросы и задачи

1. Чем отличаются катионы IV аналитической группы от катионов III группы?
2. Чем отличаются ионы V группы от ионов IV группы?
3. На чем основано деление ионов IV группы на две подгруппы?
4. Составьте ионные уравнения реакций:
 - а) $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
 - б) $\text{PbS} + \text{HNO}_{3\text{конц}} \rightarrow$
5. Вычислите произведение растворимости хлорида свинца, если растворимость его при комнатной температуре составляет $3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
6. Объясните, почему ионы Pb^{2+} нельзя полностью осадить в виде PbCl_2 ?
7. В каком из двух насыщенных растворов — CuS и As_2S_3 — выше концентрация сульфид-ионов и во сколько раз?

Задание 31

Анионы

В отличие от катионов, которые в качественном анализе разделены на 5 аналитических групп, единое строгое деление анионов на группы отсутствует. В данном руководстве, как и в большинстве

других учебных пособий, принята классификация анионов, основанная на различиях в растворимости бариевых и серебряных солей соответствующих кислот. Все анионы разделяют по отношению к этим реагентам на 3 группы.

I группа включает анионы, осаждаемые BaCl_2 из растворов с pH 7—9 в виде солей, трудно растворимых в воде, но растворимых в кислотах (за исключением BaSO_4).

II группа включает анионы, которые могут быть осажжены AgNO_3 в азотнокислом растворе. Соли, образуемые анионами I группы с ионом Ag^+ , в отличие от солей, образуемых анионами II группы, растворимы в разбавленных кислотах или даже в воде (Ag_2SO_4).

III группа включает анионы, не осаждаемые BaCl_2 и AgNO_3 . Классификация анионов по группам представлена в табл. 31.

Таблица 31

Группа	I	II	III
Групповой реактив	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде	AgNO_3 в присутствии HNO_3	нет
Анионы	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- (или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$), F^- , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	NO_2^- , NO_3^-
Осадки	BaSO_4 , BaSO_3 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, BaF_2 , BaSiO_3 , BaC_2O_4	AgCl , AgBr , AgI , Ag_2S	нет
Характеристика группы	соли бария, трудно растворимые в воде	соли серебра, трудно растворимые в воде и в растворе HNO_3	соли бария и серебра, растворимые в воде

Отделения одной группы анионов от другой часто не требуется, так как анионы в большинстве случаев не мешают определению друг друга. Поэтому анионы открывают дробным методом, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора и в произвольной последовательности.

Групповые реактивы (BaCl_2 и AgNO_3) используются в основном, чтобы установить, имеются или отсутствуют анионы данной группы в смеси. В последнем случае частные качественные реакции для отдельных входящих в нее анионов этой группы проводить не следует.

Здесь не будут приведены реакции, характерные для таких анионов, как перманганат-ион MnO_4^- , хромат- и бихромат-ионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, роданид-ион SCN^- , ион гексациано-II феррат $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, гексациано-III феррат-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, поскольку ранее была предоставлена возможность ознакомиться с ними (см. реакции катионов III группы).

Реакции сульфат-иона SO_4^{2-} . Бесцветный SO_4^{2-} -ион является анионом сильной серной кислоты. Ее средние соли, за исключением солей бария, свинца, стронция и кальция, растворимы в воде.

Опыт 1. В коническую пробирку поместите 3—5 капель раствора Na_2SO_4 , подкисленного одной-двумя каплями раствора 2 н. HCl , и добавьте 2 капли раствора BaCl_2 . Какой образуется осадок? Напишите уравнение реакции. Выпавший белый осадок отцентрифугируйте, с помощью пипетки удалите находящуюся над ним жидкость и испытайте его растворимость в разбавленной 2 н. HCl . Что наблюдается? Нерастворимость сульфата бария в кислотах отличает его от других солей бария, таких, как BaCO_3 и BaSO_3 , что позволяет однозначно обнаружить ион SO_4^{2-} .

Опыт 2. Микрокристаллическая реакция. К одной капле раствора, испытуемого на содержание SO_4^{2-} (например, Na_2SO_4), на предметном стекле добавьте одну каплю раствора соли хлорида кальция CaCl_2 и осторожно на микробане упарьте часть жидкости до появления каемки на краях капли. Рассмотрите образовавшиеся игольчатые кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ под микроскопом.

Реакции сульфит-иона SO_3^{2-} . Бесцветный SO_3^{2-} -ион является анионом двухосновной сернистой кислоты средней силы. Сернистая кислота легко разлагается на сернистый газ и воду, подобно угольной, она существует только в растворе. Соли ее — сульфиты, за исключением сульфитов щелочных металлов, почти нерастворимы в воде, но растворяются в кислотах.

Обнаружение сульфит-иона основано на разложении солей сернистой кислоты (сульфитов) под действием разбавленной соляной или серной кислоты с выделением сернистого газа, который распознают по неприятному резкому запаху горящей серы, а также по способности его к реакциям окисления-восстановления. Степень окисления серы в анионе SO_3^{2-} имеет промежуточное значение +4 и может как по-

вышаться до +6, так и понижаться до 0 и -2, т. е. ион SO_3^{2-} обладает способностью окисляться до SO_4^{2-} и восстанавливаться до S^0 или S^{2-} .

Опыт 3. Поместите в прибор для обнаружения газов (рис. 118) 10 капель исследуемого раствора сульфита натрия Na_2SO_3 и добавьте к нему 10 капель 2 н. раствора H_2SO_4 . Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции. Опознать газ можно по неприятному резкому запаху или по способности газа обесцвечивать очень разбавленные растворы перманганата калия или йодной воды, предварительно окрашенной в синий цвет добавлением капли раствора крахмала. Для этого отверстие прибора закройте пробкой с капилляром, в который предварительно введите небольшое количество разбавленного раствора перманганата (или йодной воды). Что происходит с раствором в капилляре? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 4. Йодная и бромная вода обесцвечивается не только газообразным SO_2 , а также и при взаимодей-

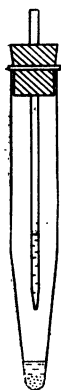
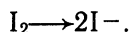
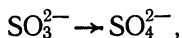
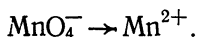
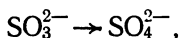


Рис. 118. Прибор для обнаружения выделяющихся газов

ствии с растворами сульфитов. В коническую пробирку поместите 3 капли йодной воды, добавьте одну-две капли крахмального клейстера. Добавляя по каплям раствор сернистой кислоты или сульфита натрия, наблюдайте обесцвечивание раствора. Реакцию следует проводить в нейтральном или слабокислом растворе. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакции, идущей по схемам



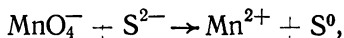
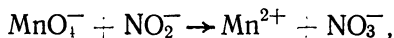
Опыт 5. Перманганат калия способен восстанавливаться сульфитами как в кислой, так и в щелочной среде. В коническую пробирку поместите две капли раствора KMnO_4 , подкислите раствор пятью каплями 2 н. раствора H_2SO_4 и по каплям добавляйте сульфит натрия или сернистую кислоту до обесцвечивания раствора. Напишите ионное и молекулярное уравнения реакции, учитывая, что в кислой среде



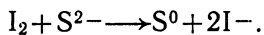
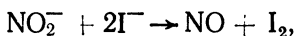
Как пойдет эта реакция в щелочной среде? Появление какой окраски раствора следует ожидать в этом случае? Проведению указанных реакций окисления-восстановления, характерных для аниона SO_3^{2-} , мешает нитрит-ион и сульфид-ион S^{2-} . В присутствии этих ионов возможны следующие реакции, маскирующие реакции иона SO_3^{2-} :

1. Выделение газа — диоксида азота или сероводорода — при подкислении раствора.

2. Обесцвечивание раствора перманганата в кислой среде за счет реакций



а также реакций взаимодействия иона NO_2^- с образующимися ионами I^- или йода с сульфид-ионами по схемам

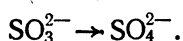
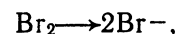


Поэтому при наличии в анализируемой смеси сульфид-ионов и нитрит-ионов следует для отделения сульфид-ионов использовать BaCl_2 , при добавлении которого ионы S^{2-} и NO_2^- остаются в растворе.

Опыт 6. Хлорид бария выделяет из нейтральных растворов сульфита натрия белый осадок, легко растворимый в соляной и азотной кислотах. Поместите в коническую пробирку 3—5 капель сульфита натрия и прибавьте к нему 2—3 капли раствора BaCl_2 . Наблюдайте образование осадка¹. После центрифугирования отделите раствор с помощью пипетки от осадка соли и, поделив осадок на две части, испытайте одну часть его на растворимость в растворе 2н. HCl . Какой газ выделяется?

¹ Из раствора H_2SO_3 при действии BaCl_2 осадок сульфита бария не выделяется

Ко второй части осадка добавьте бромную или йодную воду и 1—3 капли 2 н. HCl. Наблюдайте обесцвечивание раствора. Напишите уравнение реакции, учитывая, что

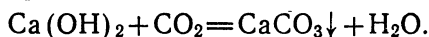


Реакции карбонат-иона CO_3^{2-} . Бесцветный карбонат-ион является анионом слабой двухосновной угольной кислоты H_2CO_3 , существующей только в водном растворе.

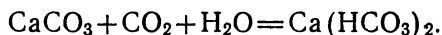
Угольная кислота образует средние соли — карбонаты и кислые — бикарбонаты. Из средних солей растворимы в воде только соли калия, натрия и аммония. Бикарбонаты щелочных металлов менее растворимы, чем средние соли. Остальные катионы осаждаются ионом CO_3^{2-} в виде не растворимых в воде средних или основных солей или в виде гидроксидов (Al^{3+} , Cr^{3+}).

Опыт 7. В прибор для обнаружения газов (рис. 118) поместите 10 капель исследуемого раствора карбоната натрия, к которому добавьте 10 капель 2 н. раствора HCl. Напишите уравнение этой реакции. Выделение CO_2 можно обнаружить по помутнению насыщенных растворов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$, называемых баритовой водой и известковой водой, если 2—3 капли одного из них поместить в капилляр того же прибора для обнаружения газов (рис. 118).

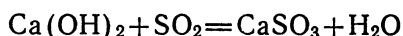
Помутнение растворов в капилляре в случае $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет наблюдаться вследствие реакции



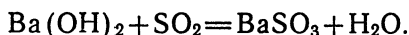
При избытке CO_2 помутнение исчезает вследствие образования кислой соли:



Реакция разложения карбонатов кислотами — важнейшая реакция на анион CO_3^{2-} . Если анализируется смесь солей, в которой кроме карбонатов есть сульфит-ион, то последний ион мешает открытию иона CO_3^{2-} , так как выделяющийся при действии соляной кислоты сернистый газ SO_2 взаимодействует с растворами баритовой и известковой воды с образованием труднорастворимых солей:

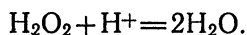
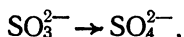


или



Мешающее действие SO_3^{2-} устраняют, предварительно окисляя его в ион SO_4^{2-} . Окислителями могут служить $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и H_2O_2 .

Опыт 8. Поместите в пробирку по 3—5 капель растворов Na_2CO_3 и Na_2SO_3 . Добавьте в пробирку 8—10 капель 3%-ного раствора H_2O_2 и нагрейте смесь на водяной бане. Напишите уравнение реакции окисления сульфит-иона пероксидом водорода, зная, что



После окисления иона SO_3^{2-} следует обнаружить ион CO_3^{2-} , как описано в опыте 7.

Реакции фосфат-иона PO_4^{3-} . Фосфат-ион PO_4^{3-} является анионом ортофосфорной кислоты H_3PO_4 средней силы. Кислота H_3PO_4 трехосновная, поэтому образует три ряда солей: трех-, двух- и однозамещенные фосфаты, или соответственно фосфаты, гидрофосфаты и дигидрофосфаты. В воде растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов, например $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Остальные соли растворяются в минеральных кислотах, а некоторые также и в уксусной кислоте.

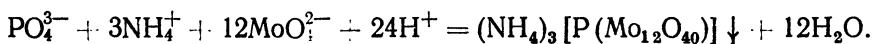
Опыт 9. Поместите в коническую пробирку 5 капель гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 и добавьте 3—5 капель хлорида бария. Образуется белый осадок BaHPO_4 , растворимый в кислотах. В другую коническую пробирку поместите 3—5 капель Na_2HPO_4 , добавьте 3—5 капель аммиака и 3—5 капель хлорида бария. Из растворов, подщелоченных аммиаком, осаждается фосфат бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Объясните это явление, зная, что

$$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 2,2 \cdot 10^{-13}; K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ и } \text{ПР}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} < \text{ПР}_{\text{BaHPO}_4}.$$

Напишите уравнения реакций.

Опыт 10. Магнезиальная смесь (смесь растворов MgCl_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl) выделяет белый кристаллический осадок двойной соли MgNH_4PO_4 . К трем каплям MgCl_2 добавьте 4 капли 2 н. раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и несколько капель 2 н. раствора NH_4Cl до полного растворения образующегося вначале гидроксида магния. К прозрачному раствору прилейте 3 капли 2 н. раствора Na_2HPO_4 , наблюдайте выпадение осадка MgNH_4PO_4 . Этому способствует перемешивание и охлаждение раствора.

Опыт 11. Фосфат-ион образует с избытком раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3 (с молибденовой жидкостью) характерный желтый осадок фосформолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]$. К одной-двум каплям раствора фосфата натрия прибавьте 8—10 капель молибденовой жидкости и раствор слегка нагрейте (40—50°C). Наблюдайте образование желтого осадка:



Кроме нагревания раствора осаждение можно ускорить добавлением твердой соли NH_4NO_3 , которая в результате влияния одноименного иона понижает растворимость осадка. Осадок фосформолибдата аммония растворяется в избытке фосфорной кислоты и кислых фосфатов щелочных металлов, в растворах NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и HCl .

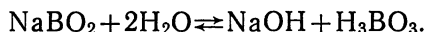
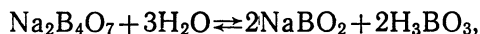
Проведению реакции мешают ионы SO_3^{2-} и S^{2-} , которые восстанавливают ион MoO_4^{2-} до соединений низших степеней окисления (синего цвета). Окисление ионов-восстановителей проводят перед определением фосфат-ионов кипячением одной-двух капель исходного раствора с двумя-тремя каплями 6 н. раствора HNO_3 .

Реакции борат-ионов $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и BO_2^- . Известны три кислородные кислоты бора: ортоборная H_3BO_3 , метаборная HBO_2 и тетраборная $\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_7$. Метаборная и тетраборная получаются из ортоборной кислоты

при частичном обезвоживании ее (нагреванием):

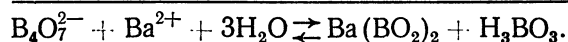
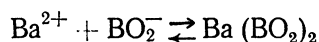
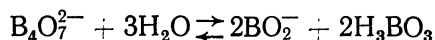


Бораты — производные мета- и тетраборной кислот, соли ортоборной кислоты неизвестны. Растворимы в воде лишь бораты щелочных металлов. Важнейшей солью является тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — бора. Все остальные бораты не растворяются в растворах минеральных кислот. При растворении в воде бораты гидролизуются, давая сильнощелочную реакцию. Гидролиз бора может быть представлен уравнениями



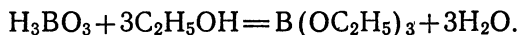
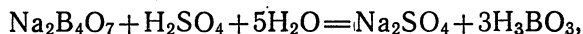
Вторая реакция идет тем заметнее, чем разбавленнее раствор.

Опыт 12. В коническую пробирку поместите 3—4 капли раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 3 капли BaCl_2 . Наблюдайте появление белого осадка метабората бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, образование которого можно представить уравнениями



Испытайте действие на осадок разбавленных растворов кислот.

Опыт 13. Обнаружение бора связано со способностью летучих соединений бора окрашивать бесцветное пламя в зеленый цвет. В фарфоровом тигле или чашечке выпарьте 0,5 мл раствора бора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Сухой остаток охладите, добавьте после охлаждения 3—4 капли концентрированной H_2SO_4 и 5—6 капель этилового спирта. Смесь хорошо перемешайте стеклянной палочкой и подожгите. Окрашивание пламени горящего спирта в зеленый цвет в результате образования этилового эфира борной кислоты $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ свидетельствует о наличии бора в исследуемой пробе. Определение бора этим путем может быть проведено и из сухой пробы. Реакция протекает по уравнениям

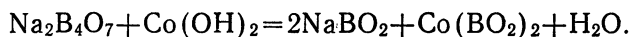


Какая роль H_2SO_4 в данной реакции?

Опыт 14. При прокаливании бора с оксидами металлов CoO , Cr_2O_3 и другими или с их солями можно получить метабораты, называемые перлами бора с характерной яркой окраской.

Накалите ушко петли из нихромовой проволоки и коснитесь им кусочка бора. Приставшие кристаллики прокалите в пламени горелки до тех пор, пока бора перестанет вспучиваться. Для увеличения количества вещества на проволочке повторите опыт несколько раз. Выньте проволочку из пламени и дайте остыть стеклообразной массе (перлу). В отдельной пробирке получите из соли кобальта, осаждавая щелочью, небольшое количество гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_2$, отцентрифугируйте осадок, слейте с него жидкость, после чего захватите на полученный ранее

перл немного осадка и снова прокалите. Охладите перл и наблюдайте его синюю окраску:

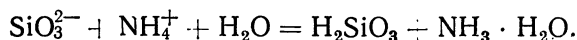


Реакции силикат-иона. Соединения кремния (силикаты) являются солями различных кремниевых кислот. Различают метакремниевую H_2SiO_3 , ортокремниевую H_2SiO_4 и поликремниевые кислоты, состав которых неизвестен и выражается общей формулой $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кремниевые кислоты очень слабые кислоты. В воде растворимы лишь соли щелочных металлов, которые называются «растворимыми стеклами».

Силикаты многих других металлов не растворимы в воде. При растворении в минеральных кислотах часть из них разлагается с образованием студенистого осадка, состоящего из свободных кремниевых кислот. Силикаты, не растворимые в воде и кислотах, переводят в растворимое состояние сплавлением их с Na_2CO_3 или K_2CO_3 или обрабатывают плавиковой кислотой. Водные растворы силикатов бесцветны, имеют сильнощелочную реакцию вследствие происходящего гидролиза.

Опыт 15. В коническую пробирку поместите 4—5 капель раствора Na_2SiO_3 и такое же количество раствора BaCl_2 . Наблюдайте выпадение белого осадка BaSiO_3 . Напишите уравнение реакции. Испытайте отношение осадка к разбавленному раствору 7 н. HCl . Наличие студенистого осадка (геля) кремниевой кислоты, получающейся при добавлении кислоты к соли, характерно для силикат-иона.

Опыт 16. Поместите в пробирку 5—6 капель силиката натрия Na_2SiO_3 и добавьте такое же количество хлорида аммония NH_4Cl . Перемешав растворы, наблюдайте выделение студенистого осадка кремниевой кислоты, которая выделяется в присутствии NH_4Cl полнее, чем при добавлении сильной кислоты, так как равновесие реакции в присутствии ионов NH_4^+ смещается вправо:



Объясните, почему нагревание раствора усиливает эту реакцию?

Частные реакции анионов II группы

Реакции хлорид-иона. Бесцветный ион Cl^- является анионом сильной соляной кислоты HCl . Соли ее (хлориды) растворимы в воде, за исключением AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , а также некоторых основных солей, таких, как SbOCl , BiOCl . Все растворимые в воде хлориды хорошо диссоциируют в водных растворах, за исключением HgCl_2 и CdCl_2 .

Чтобы обнаружить хлорид-ион, используют способность его образовывать малорастворимую соль AgCl при действии раствора AgNO_3 . Хлористое серебро нерастворимо в кислотах, например в азотной, но хорошо растворимо в растворах $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KCN и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, способных связывать ион Ag^+ в комплексные ионы.

Опыт 17. Поместите в пробирку одну-две капли раствора NaCl , подкислите его одной-двумя каплями 1 н. раствора HNO_3 и прибавьте 2 капли раствора AgNO_3 . Наблюдайте образование белого осадка хлорида серебра. Напишите уравнение реакции. Отделите осадок от раствора центрифугированием и изучите поведение осадка при добавлении к нему концентрированного раствора аммиака (25%). На-

напишите уравнение реакции, учитывая, что в результате ее ион серебра связывается в комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Добавьте к полученному раствору 3—5 капель раствора HNO_3 . Выпадение белого осадка свидетельствует о присутствии хлорид-иона. Объясните наблюдаемое явление, напишите уравнение реакции.

Ион серебра Ag^+ образует нерастворимые осадки также с бромид- и йодид-ионами. Поэтому обнаружить хлорид-ион в присутствии ионов I^- и Br^- нельзя.

Опыт 18. Открытие хлорид-иона в присутствии ионов Br^- и I^- основано на разной растворимости галогенидов серебра в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Из указанных галогенидов серебра только AgCl растворим в растворе углекислого аммония с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, что позволяет отделить хлорид-ионы от других галогенидов и обнаружить их.

Поместите в пробирку 2—3 капли растворов галогенидов KCl , KBr , KI . Смесь подкислите одной-двумя каплями раствора HNO_3 и прибавьте по каплям раствор AgNO_3 до полного осаждения галогенидов. Осадок отделите от раствора центрифугированием, слейте с него жидкость и промойте 2—3 раза горячей водой до исчезновения в промывных водах иона Ag^+ (проба промывных вод с каплей 1 н. раствора HCl).

К промытому осадку прибавьте 7—8 капель 12%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и тщательно перемешайте. Отцентрифугируйте нерастворившуюся часть осадка. Прозрачный центрифугат слейте поровну в две чистые пробирки и испытайте на хлорид-ион. В первую пробирку добавьте раствор HNO_3 до кислой реакции, во вторую — несколько капель раствора KBr . Помутнение раствора или появление белого осадка AgCl в первой пробирке и светло-желтого AgBr во второй указывает на наличие в смеси хлорид-ионов. Зная, что $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,56 \times 10^{-10}$, $\text{PP}_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ и $\text{PP}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$, а константа нестойкости $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $6,8 \cdot 10^{-8}$, объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций, протекающих в данном опыте.

Реакции бромид-иона. Бесцветный ион Br^- является анионом сильной бромистоводородной кислоты. Соли ее (бромиды) по растворимости близки к хлоридам. В воде растворяются все бромиды, за исключением AgBr , HgBr , CuBr , PbBr_2 . Растворимость малорастворимых в воде бромидов меньше, чем хлоридов. При кипячении с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ малорастворимые бромиды, за исключением AgBr , переходят в соответствующие карбонаты.

Опыт 19. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора KBr и две капли раствора AgNO_3 . Нитрат серебра с растворами бромидов дает желтоватый осадок AgBr . Осадок, не растворимый в растворе HNO_3 , медленно растворяется в концентрированном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Убедитесь в этом на опыте, испытав отношение выделенного осадка AgBr к действию указанных реактивов. Напишите уравнение реакции.

Опыт 20. Бромид-ионы, которые являются более сильными восстановителями, чем хлорид-ионы (сравните $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В}$, $E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1,07 \text{ В}$), можно обнаружить действием хлорной воды на раствор бромидов металлов. Поместите в пробирку 3—4 капли раствора бромидов калия, добавьте по каплям хлорной воды и 3—4 капли органического растворителя (бензола, хлороформа). Интенсивно

встряхните содержимое пробирки и наблюдайте появление оранжевой или красно-бурой окраски органического растворителя в результате выделения свободного брома. Напишите уравнение реакции. Избыток хлорной воды окисляет бром до BrCl и мешает реакции.

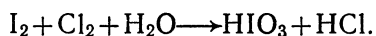
Реакции йодид-иона. Бесцветный йодид-ион является анионом сильной йодводородной кислоты. Все йодиды растворимы в воде, за исключением йодидов серебра Ag^+ , ртути Hg^{2+} , меди Cu^+ , свинца Pb^{2+} и висмута (BiI_3 , BiOI). Йодводородная кислота и ее соли менее устойчивы, чем бромводородная кислота и ее соли. Стандартный восстановительный потенциал пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (+0,54 В) меньше, чем $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ (+1,07 В), поэтому I^- -ионы, являясь более сильными восстановителями, чем ионы Br^- , окисляются легко до свободного йода.

Опыт 21. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора KI , подкисленного одной-двумя каплями раствора HNO_3 , и добавьте две капли раствора AgNO_3 . Что образуется? Напишите уравнение реакции. Отцентрифугируйте осадок, отделите его от раствора и, поделив на 3 части, испытайте отношение осадка к действию раствора HNO_3 , раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, взятого в избытке. Сравните действие раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на AgCl и AgI . Напишите уравнение реакции взаимодействия AgI и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, учитывая, что растворение идет с образованием ионов $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$.

Опыт 22. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора KI и добавьте одну-две капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Наблюдайте появление желтого осадка PbI_2 . Напишите уравнение реакции. Прибавьте к осадку несколько капель воды и 2 н. раствора CH_3COOH , затем нагрейте. Осадок растворяется. Охлаждение раствора приводит вновь к выпадению красивых золотистых кристаллов PbI_2 . С помощью этой реакции открывают также и ион Pb^{2+} .

Опыт 23. Йодид-ионы можно обнаружить действием хлорной и бромной воды на растворы йодидов металлов. Поместите в две пробирки по одной-две капли раствора йодида калия и по 3—4 капли органического растворителя (бензола, хлороформа). В одну пробирку добавьте по каплям бромную воду, в другую — хлорную воду, интенсивно встряхивая пробирки, наблюдайте появление малиново-фиолетовой окраски слоя органического растворителя. Напишите уравнение реакции. Выделяется ли бром из раствора бромидов при действии йодной воды?

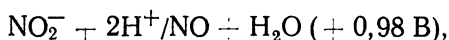
Избыток хлорной воды мешает обнаружить йод, так как окраска исчезает вследствие окисления выделившегося йода в йодноватую кислоту:



Используя электронно-ионный метод, напишите уравнение этой реакции. При одновременном присутствии в растворе ионов I^- и Br^- после исчезновения фиолетовой окраски I_2 под действием избытка хлорной воды органический слой приобретает красно-бурую окраску за счет выделившегося брома, которая сменяется желтой окраской BrCl .

Опыт 24. Йодид-ионы окисляются до I_2 в кислой среде не только хлорной водой, но и многими другими окислителями (например, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KNO_3 , Fe^{3+}). В пробирку поместите одну-две капли раствора KI , подкислите его двумя каплями раствора 2 н. H_2SO_4 и добавьте 3—4 капли раствора KNO_2 . Выделяющийся I_2 окрашивает

раствор в бурый цвет. Открыть его можно, как описано выше, в слое органического растворителя (бензола, хлороформа) или добавляя 2—3 капли раствора крахмала, который окрашивается в синий цвет вследствие образования адсорбционного соединения йода с крахмалом. Напишите уравнение реакции, учитывая, что NO_2^- переходит в NO . Зная, что стандартный восстановительный потенциал пары



ответьте на вопрос, возможно ли открытие ионов Br^- с помощью иона NO_2^- ?

Если в растворе присутствуют такие ионы, как S^{2-} или SO_3^{2-} , являющиеся более сильными восстановителями, чем ион I^- , открытие ионов Br^- и I^- удобнее производить из осадка, полученного осаждением их раствором AgNO_3 в присутствии HNO_3 (см. ниже ион S^{2-}).

Опыт 25. Поместите в 3 пробирки по небольшому количеству твердых солей NaCl , NaBr и NaI и подействуйте тремя-четырьмя каплями концентрированной H_2SO_4 (тяга!). Что наблюдается? Нагрейте слегка пробирки. Напишите уравнения реакций в каждом случае, учитывая, что при этом ион Cl^- не окисляется, ион Br^- частично окисляется до Br_2 , а ион I^- полностью окисляется серной кислотой до I_2 . Восстановление иона SO_4^{2-} идет в зависимости от температуры реакции и концентрации кислоты до SO_2 и S^0 или H_2S .

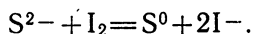
Реакции сульфид-иона. Бесцветный ион S^{2-} — анион очень слабой сероводородной кислоты. Поэтому растворимые в воде сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и сульфид аммония сильно гидролизуются и имеют в растворах щелочную реакцию. Сульфиды, образованные очень слабыми основаниями, в присутствии воды гидролизуются нацело с образованием соответствующих гидроксидов. Такими сульфидами являются, например, Al_2S_3 , Cr_2S_3 .

Опыт 26. Поместите в пробирку одну-две капли раствора Na_2S и добавьте две капли раствора AgNO_3 . Наблюдайте образование осадка. Зная, что $\text{P}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 1,6 \cdot 10^{-49}$; $\text{P}_{\text{Ag}(\text{OH})} = 2 \cdot 10^{-8}$, сделайте вывод о том, какой осадок образуется в данном случае. Испытайте растворимость одной части полученного осадка в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а другой части — в 2 н. растворе HNO_3 при нагревании. Сравните поведение осадка Ag_2S с осадком AgCl .

Опыт 27. О наличии иона S^{2-} можно судить по реакции выделения H_2S из исследуемой пробы при действии на нее кислотой. Поместите в пробирку несколько кристалликов сульфида и добавьте одну-две капли раствора HCl (или H_2SO_4). Появление неприятного запаха и почернение кусочка фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца и поднесенной к отверстию пробирки, убеждает в наличии иона S^{2-} . Напишите уравнения реакций. Сульфиды, которые при этом не разлагаются, можно разложить соляной кислотой после предварительного смешивания их с цинковой пылью, не содержащей следов сульфида цинка. Выделяющийся H_2S обнаруживают, как указано выше.

Опыт 28. Поместите в пробирку одну-две капли йодной воды, 3—4 капли хлороформа или бензола и добавляйте по каплям сероводородную воду или раствор Na_2S . Тщательно перемешивая содержимое пробирки встряхиванием, наблюдайте исчезновение малиновой окраски

слоя органического растворителя в результате реакции



Аналогично окисляют S^{2-} до S^0 и другие окислители: Fe^{3+} , MnO_4^- , SO_2 и SO_3^{2-} .

Как было описано в опыте 5, открытие иона S^{2-} в присутствии SO_3^{2-} невозможно. Для этого требуется предварительное их разделение, т. е. проведение систематического хода анализа. Сульфид-ионы мешают открытию ионов Br^- и I^- , проводимому окислением их до свободных галогенов. Поэтому ионы S^{2-} отделяют от упомянутых ионов, предварительно осаждая их в виде не растворимых в воде сульфидов, например ZnS . Ионы Br^- и I^- определяют в растворе после отделения сульфида цинка или в осадке после выделения их в виде галогенидов.

Частные реакции анионов III группы

Характерной особенностью ионов NO_2^- и NO_3^- , изучить которые предлагается ниже, является растворимость их бариевых и серебряных солей в воде (табл. 31).

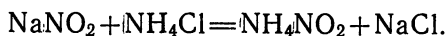
Реакции нитрат-иона NO_3^- . Бесцветный ион NO_3^- — анион очень сильной азотной кислоты HNO_3 . Ее соли (нитраты), за исключением некоторых основных солей (Bi , Hg), растворимы в воде.

Азотная кислота — сильный окислитель. Это ее свойство в основном и используется для открытия ионов NO_3^- .

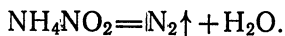
Опыт 29. Поместите в пробирку 4—5 капель раствора нитрата натрия (или калия), добавьте 8 капель 6 н. раствора $NaOH$, не касаясь стенок пробирки, и внесите кусочек металлического алюминия. В данной реакции ион NO_3^- , являясь окислителем, восстанавливается до аммиака NH_3 , который можно узнать по запаху или по посинению красной лакмусовой бумажки, смоченной водой, если ею накрыть отверстие пробирки. Напишите уравнение реакции, зная, что в щелочной среде



Открытию мешают ионы NO_2^- и NH_4^+ , которые следует удалить из раствора. Удаление иона NH_4^+ следует производить кипячением раствора со щелочью. Нитрит-ион **следует предварительно разрушить**. Для этого кипятят исследуемый раствор с твердым хлоридом аммония (или сульфатом аммония) до прекращения выделения пузырьков азота. Реакция идет по уравнению



Непрочное соединение NH_4NO_2 при кипячении разлагается:

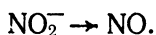
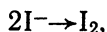


Опыт 30. На способности окислять органические вещества основано определение иона NO_3^- с дифениламином. На сухую стеклянную пластинку или часовое стекло поместите 3—4 капли раствора дифени-

ламина (1%-ный раствор $(C_6H_5)_2NH$ в концентрированной H_2SO_4) и одну-две капли исследуемого раствора нитрата. Перемешайте смесь палочкой, интенсивное синее окрашивание свидетельствует о наличии иона NO_3^- . Так как ион NO_2^- дает подобную реакцию, обязательным условием ее выполнения является удаление NO_2^- из раствора, как описано выше.

Реакции нитрит-иона NO_2^- . Бесцветный ион NO_2^- — анион слабой ($K=4 \cdot 10^{-4}$), малоустойчивой в свободном состоянии азотистой кислоты HNO_2 . Соли этой кислоты (нитриты) растворимы в воде и являются более устойчивыми, чем свободная HNO_2 .

Опыт 31. В пробирку поместите 3—4 капли раствора KI , 4—5 капель 2 н. H_2SO_4 и 3—4 капли органического растворителя (или крахмала). Добавьте к смеси 2—3 капли нитрита калия. Встряхнув содержимое пробирки, наблюдайте появление малиновой окраски слоя органического растворителя или посинение раствора (в случае крахмала). Напишите уравнение реакции, зная, что



Какую роль выполняет ион NO_2^- в данной реакции?

Опыт 32. Внесите в пробирку 3—4 капли нитрита калия, подкислите раствор одной-двумя каплями 2 н. раствора H_2SO_4 , слегка нагрейте и подействуйте двумя-тремя каплями раствора перманганата калия. За счет чего происходит обесцвечивание перманганат-иона? Какова роль нитрит-иона? Как меняется степень окисления азота в ионе NO_2^- в опытах 31 и 32? Будет ли происходить изменение окраски иона MnO_4^- , если ион NO_2^- заменить ионом NO_3^- ? Какие из изученных ранее ионов будут обеспечивать ион MnO_4^- в кислой среде?

Опыт 33. Чувствительной реакцией для открытия иона NO_2^- является реакция с сульфаниловой кислотой $H_2NC_6H_4SO_3H$ и α -нафтиламином $C_{10}H_7NH_2$ с образованием ярко окрашенного в красный цвет азокрасителя состава $H_2N-C_{10}H_6=N=N-C_6H_4-SO_3H$. Поместите на стеклянную пластинку (или часовое стекло) одну каплю исследуемого на ион NO_2^- нейтрального (или уксуснокислого) раствора и прибавьте по одной капле раствора сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина; появление красной окраски свидетельствует о наличии иона NO_2^- .

Контрольная задача — анализ смеси некоторых анионов I, II и III групп

Колбочку на 25—50 мл хорошо вымойте и сдайте преподавателю для контрольного раствора. В растворе могут быть анионы

I группы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ;

II группы Cl^- , Br^- , I^- ;

III группы NO_2^- , NO_3^- .

Схема анализа. Предварительные испытания. Дробным методом в центрифужных пробирках проведите следующие испытания.

1. На анионы летучих кислот SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_2^- . Установите pH раствора в отдельной работе с помощью индикаторов. Если $\text{pH} \leq 2$, перечисленные анионы отсутствуют. В растворе с большей величиной pH они могут присутствовать. Подкислите 4 капли раствора тремя-четырьмя каплями 2 н. раствора H_2SO_4 и нагрейте. Выделение пузырьков газа свидетельствует о наличии анионов летучих кислот. Газы SO_2 и NO_2 могут быть определены по специфическому резкому запаху.

2. На анионы I группы (реактив BaCl_2). К четырем каплям контрольного раствора, pH которого должен быть равен 7—9, прибавьте 2—3 капли раствора BaCl_2 . Образование белого осадка указывает на присутствие одного или нескольких анионов I группы.

3. На анионы II группы (реактив AgNO_3). К четырем каплям контрольного раствора добавьте 2—3 капли раствора AgNO_3 . Если осадок образуется, добавьте к нему 4—5 капель 2 н. раствора HNO_3 . Нерастворимость осадка в HNO_3 указывает на присутствие анионов II группы.

4. На анионы-восстановители: SO_3^{2-} , Br^- , I^- , NO_2^- . 4 капли контрольного раствора подкислите 2 н. раствором H_2SO_4 и добавьте одну-две капли раствора KMnO_4 . Обесцвечивание раствора указывает на присутствие одного или нескольких анионов-восстановителей. При наличии ионов восстановителей поместите в другую пробирку 3 капли исследуемого раствора, подкислите 2 н. раствором H_2SO_4 и добавьте по каплям разбавленный раствор йода, окрашенный крахмалом в синий цвет. Обесцвечивание добавляемого раствора указывает на наличие иона SO_3^{2-} .

5. На анион-окислитель NO_2^- . 3 капли контрольного раствора подкислите 2 н. раствором H_2SO_4 , прибавьте 2—3 капли бензола (или хлороформа) и одну каплю раствора KI . Встряхните раствор. Окрашивание слоя органического растворителя в малиновый или фиолетовый цвет указывает на наличие иона NO_2^- . По окончании предварительных испытаний перечислите анионы, которые могут присутствовать в контрольном растворе, после чего проведите их систематическое открытие.

Систематический анализ. Обнаружьте анионы I группы.

1. Анион SO_4^{2-} . 3 капли контрольного раствора поместите в центрифужную пробирку и добавьте 2—3 капли раствора BaCl_2 . Осадок отцентрифугируйте и испытайте его отношение к 2 н. HCl . Нерастворимость осадка в избытке кислоты указывает на присутствие аниона SO_4^{2-} .

2. Анион SO_3^{2-} . Откройте его, как указано в п. 4 раздела «Предварительные испытания».

3. Анион CO_3^{2-} . При наличии в растворе иона SO_3^{2-} ион CO_3^{2-} следует открывать после окисления SO_3^{2-} в ион SO_4^{2-} перекисью водорода (см. опыт 8). Удалив SO_3^{2-} , как описано, откройте ион CO_3^{2-} в приборе для обнаружения газов (см. опыт 7, рис. 119).

4. Анион PO_4^{3-} . Открытие этого иона проведите, как описано в опытах 10 и 11, с помощью магниальной смеси и молибдата ам-

мония. Выпадение белого осадка в первом случае и желтого — во втором указывает на присутствие иона PO_4^{3-} .

Обнаружьте анионы II группы.

1. Йодид-ион обнаружьте при помощи хлорной воды. Хлорная вода окисляет ион I^- до йода, который извлекается из водного раствора органическим растворителем (см. опыт 23).

2. Анион Br^- также обнаружьте при помощи хлорной воды (см. опыт 20). При одновременном присутствии в растворе ионов I^- и Br^- их можно обнаружить в одной пробе контрольного раствора, добавляя хлорную воду по каплям. Наблюдайте вначале фиолетовую или малиновую окраску органического растворителя, свидетельствующую о присутствии иона I^- . Исчезновение ее (см. опыт 23) и появление красно-бурой окраски при дальнейшем добавлении хлорной воды указывает на наличие в растворе иона Br^- .

3. Анион Cl^- . Метод обнаружения хлорид-иона зависит от присутствия в растворе ионов I^- и Br^- . В отсутствие этих ионов ион Cl^- можно обнаружить в контрольном растворе, подкисленном HNO_3 , добавляя к двум-трем каплям его одну-две капли раствора AgNO_3 . Отцентрифугируйте полученный осадок, промойте его водой и растворите в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. опыт 17). К раствору добавьте 3 капли 2 н. раствора HNO_3 . Образование осадка или мути указывает на присутствие хлорид-иона. Если в растворе присутствуют ионы I^- и Br^- , открытие иона Cl^- производите, как описано в опыте 18.

Обнаружьте анионы III группы.

1. Анион NO_2^- , как описано в опыте 33, обнаруживается смесью сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина, появление красной окраски свидетельствует о наличии иона NO_2^- .

2. Анион NO_3^- . В случае отрицательной реакции на ион NO_2^- ион NO_3^- откройте с помощью дифениламина (см. опыт 30). Если ион NO_2^- присутствует в растворе, его предварительно разрушите (см. опыт 29) кипячением раствора с твердым хлористым аммонием, а затем откройте ион NO_3^- (см. опыт 30).

Вопросы и задачи

1. Кроме приведенной классификации ионов по группам известна другая классификация — по признаку их окислительно-восстановительной способности: I группа — анионы-окислители, II группа — анионы-восстановители, III группа — индифферентные анионы. Распределите все изученные в данном задании анионы на три группы по указанному признаку.

2. Какая из реакций на сульфат-ион чувствительнее: с ионом Ba^{2+} или ионом Pb^{2+} и почему?

3. Как обнаружить CO_3^{2-} -ион в присутствии SO_3^{2-} -иона и S^{2-} -иона?

4. Почему при открытии I^- -иона с помощью хлорной воды опасен избыток ее? Напишите происходящие реакции.

5. Почему при действии на растворы силикатов растворами соляной кислоты и хлористого аммония в последнем случае наблюдается более полное выделение осадка?

Задание 32

Анализ сухой соли

Получите у преподавателя контрольную задачу на анализ сухой соли. Анализ сухой соли проводят на основании сведений, полученных

при изучении катионов и анионов. Сначала надо установить катион, затем анион. Это позволит составить формулу соли.

Полученную от преподавателя соль разделите на три части: одна часть предназначена для обнаружения катиона, вторая — для обнаружения аниона, третья — запасная (для повторения и проверки исследования).

Прежде всего исследуемую соль необходимо перевести в раствор. Поэтому анализ надо начинать с испытания на растворимость соли в воде и кислотах.

1. Испытание на растворимость соли

2—3 крупинки соли обработайте 10—12 каплями дистиллированной воды (при перемешивании стеклянной палочкой) сначала на холоду, а затем при нагревании на водяной бане.

Убедившись, что соль в воде не растворяется, проверьте растворимость в кислоте. Возьмите то же количество соли и попробуйте растворить при нагревании в 2 н. растворе HCl . При отрицательном результате проверьте растворение последовательно: в 2 н. растворе HNO_3 , в концентрированной HNO_3 , в концентрированной HCl , в царской водке, в растворах аммиака, уксусной кислоты. Если в этих растворителях соль не растворяется, то из нее надо приготовить «содовую вытяжку» и в осадке обнаружить катион Ba^{2+} , а в растворе — анион SO_4^{2-} .

Выбрав растворитель, приступите к обнаружению катиона.

2. Обнаружение катиона

Около 0,1 г соли, предназначенной для обнаружения катионов, растворите в 30—40 каплях (1,5—2 мл) выбранного растворителя и с помощью групповых реагентов приступите к определению группы, к которой относится искомый катион.

а. Испытания на катионы I-й подгруппы IV группы.

К трем каплям раствора прибавьте две капли 2 н. раствора HCl . В присутствии ионов свинца или ионов серебра образуется белый осадок. Тогда частными реакциями обнаружьте катион серебра или катион свинца.

б. Испытание на катионы 2-й подгруппы IV группы и ионы V группы.

Если осадок не выпадает от прибавления раствора соляной кислоты (см. п. а), то тот же солянокислый раствор нагревайте на водяной бане и пропускайте в него сероводород. Желтый или коричневый осадок указывает на присутствие ионов V группы (из ионов V группы могут присутствовать $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ и $[\text{SnCl}_6]^{2-}$); черный осадок указывает на присутствие 2-й подгруппы IV группы. В таких случаях эти катионы обнаруживают частными реакциями.

Если же осадок при пропускании H_2S вовсе не образуется (выпадение коллоидной серы в расчет не принимается), то испытание проводите по п. в.

в. Испытание на катионы III группы.

К трем каплям раствора (новая порция) прибавьте две капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl . Выпадение осадка указывает на присутствие катионов III группы, которые обнаружьте,

проводя частные реакции на каждый катион III группы. Если осадок не образуется, то проводите испытания по п. г.

г. Испытание на катионы II группы.

К трем каплям исследуемого раствора прибавьте две капли группового реагента $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl . Выпадение осадка указывает на присутствие ионов II группы, и в этом случае их определяют частными реакциями (Ba^{2+} или Ca^{2+}).

д. Реакции на катионы I группы.

Если осадок от группового реагента (п. 2) не выпадает, то частными реакциями последовательно ищут катион I группы — проводят реакции на ион аммония, ион калия, ион натрия, ион магния.

3. Обнаружение аниона

Установление катиона облегчает обнаружение аниона. Прежде всего надо сделать вывод на основании растворимости соли, какие анионы могут присутствовать в растворе. Например, если соль хорошо растворима в воде и обнаружен ион Ba^{2+} , то в нейтральном растворе не могут содержаться ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , которые образуют с ионом бария малорастворимые в воде соли. Если соль не растворима в воде и обнаружен ион Ba^{2+} , то в растворе не могут быть ионы NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , которые образуют с ионом бария растворимые соли, и т. д.

Важно определить реакцию раствора соли. Если реакция водного раствора кислая, то соль образована слабым основанием и сильной кислотой (например, NH_4Cl); если щелочная, то соль образована сильным основанием и слабой кислотой (могут находиться анионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^-); если реакция нейтральная — соль образована сильной кислотой и сильным основанием. Это поможет в поисках не только аниона, но и катиона.

Следует отметить, что катионы III, IV и V аналитических групп мешают обнаружению анионов (например, катион Fe^{3+} вызывает посинение дифениламина, как и анион NO_3^-). Поэтому катионы этих металлов необходимо перевести в осадок. Это достигается кипячением исследуемого раствора с насыщенным раствором соды и последующим исследованием (на присутствие аниона) «содовой вытяжки» (см. ниже, 2-й случай). Катионы I и II аналитических групп обнаружению анионов не препятствуют.

1-й случай. Соль растворима в воде. Возьмите 0,1 г соли. Растворите в 1,5—2 мл воды и в отдельных порциях (берите по 2—3 капли) установите группы аниона.

а. К двум каплям нейтрального или слабокислого раствора добавьте 2 капли раствора BaCl_2 . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов I группы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}). Если осадок отсутствует, испытание провести по п. б.

б. К двум каплям раствора добавьте одну каплю раствора AgNO_3 и две капли раствора HNO_3 . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов II группы (Cl^- , Br^- , I^-). Если осадок не выпадает, в растворе находятся анионы III группы (NO_3^- , NO_2^-).

Установив группу, к которой принадлежит анион соли, обнаружьте его с помощью частных реакций.

2-й случай. Соль не растворима в воде. Анализ начинают с обнаружения карбонат-иона. В пробирку поместите несколько крупинок сухой соли, прибавьте 2—3 капли раствора HCl и сделайте заключение о присутствии аниона CO_3^{2-} . Если анион CO_3^{2-} отсутствует, то для обнаружения искомого аниона надо приготовить так называемую «содовую вытяжку». Для этого поместите в тигель $\sim 0,05$ (или несколько крупинок) сухой соли, прибавьте 1,5—2 мл насыщенного раствора соды и прокипятите 3—5 мин. Раствор с осадком перелейте в пробирку, отцентрифугируйте, осадок отбросьте, а в растворе («содовой вытяжке») обнаружьте анион, как указано выше (см. 1-й случай). Перед обнаружением аниона раствор нейтрализуйте 2 н. раствором уксусной кислоты.

Результаты анализа соли проверьте у преподавателя.

Вопросы

1. Чем отличается анализ анионов от анализа катионов?
2. Объясните, почему $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ из осадка, состоящего из AgCl , AgBr , AgI , растворяет только AgCl .

Задание 33

Аналитические реакции между твердыми веществами

Методы проведения качественного и количественного анализа веществ основаны в большинстве случаев на реакциях, протекающих в растворах. Однако в настоящее время приобретает значение метод проведения аналитических реакций между твердыми веществами как экспрессный (быстрый) метод качественного химического анализа.

Основные достоинства метода: он удобен в полевых условиях и позволяет при незначительных затратах материалов устанавливать качественно, а в ряде случаев и количественно присутствие интересующих элементов в данном образце руды или минерала. Между твердыми веществами практически протекают все реакции, которые протекают между этими же веществами в растворах. В отличие от растворов качественный анализ с применением реакций между твердыми веществами проводится без разделения катионов и анионов на аналитические группы, а в большинстве случаев — вообще без разделения ионов. Такой метод определения данного элемента в присутствии ряда других элементов, входящих в состав изучаемого вещества, носит название дробного анализа и является основным методом полевого химического анализа.

Скорость реакции между твердыми веществами в подавляющем большинстве случаев меньше, чем в растворах, поэтому взаимодействие твердых веществ следует изучать при соблюдении условий, которые способствуют протеканию реакции. Такими условиями будут: 1) увеличение поверхности соприкосновения веществ за счет уменьшения размеров реагирующих частиц при увеличении степени их раздробления; 2) применение малого количества реактивов; 3) непрерывное обновление реагирующей поверхности растиранием или перемешиванием; 4) повышение давления.

Поэтому для ускорения реакций в твердых фазах реагирующие вещества доводят предварительно до порошкообразного состояния.

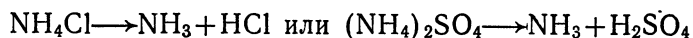
Увеличение контакта между реагирующими веществами при перемешивании и растирании достигается использованием по возможности малых количеств веществ, поэтому реакции между твердыми веществами проводятся с использованием микро- или полумикрометода. Практически для проведения большинства реакций между твердыми веществами достаточно брать 0,001 г исследуемого вещества. Реакции между твердыми веществами в зависимости от задачи исследования можно проводить при нормальной и повышенной температурах.

Качественное распознавание состава анализируемых веществ основано на получении окрашенных продуктов реакции между химическими элементами, входящими в состав исследуемого вещества, и используемыми для реакции реагентами. Большую роль при проведении играет интенсивность окраски возникающих соединений и предотвращение возможности образования окрашенных соединений сопутствующими элементами, за счет которых маскируется окраска соединений основного элемента. Маскирующее действие сопутствующих элементов устраняется переводом их в другую валентность или связыванием в неокрашенные прочные комплексные соединения.

В получении четких и ярких окрасок продуктов большую роль играет влага воздуха. Нередко слабая окраска получается только потому, что для более глубокой реакции недостаточно бывает атмосферной влаги. Дополнительное увлажнение производится чаще всего парами воды или добавлением капли воды. Вместе с тем известны реакции, на протекание которых присутствие воды и ее паров сказывается отрицательно.

При проведении реакций между твердыми веществами большое значение имеет чувствительность этих реакций. Применительно к аналитическим реакциям такого рода, можно говорить только об открываемом минимуме, так как понятие о предельном разбавлении, применяемое для характеристики чувствительности в растворах, к твердым веществам неприменимо. Можно говорить лишь о содержании определяемого иона во взятом веществе и это содержание следует выражать в единицах массы, например гаммах ($\gamma = 10^{-6}$ г). Однако точные данные о чувствительности реакций между твердыми веществами получить трудно, и обычно они сильно расходятся. Так, чувствительность на никель с диметилглиоксимом, определяемая в растворах методом микрокристаллохимии, составляет 0,002 γ , а при проведении между твердыми веществами 0,014—2,1 γ .

Аналитические реакции между твердыми веществами нередко проводятся без предварительного разложения минералов или солей посредством простого растирания их с соответствующими реагентами в фарфоровой ювete или непосредственно на куске минерала после зачистки поверхности. Однако в ряде случаев при анализе минералов и руд, включающих оксиды, сульфиды и другие, возникает необходимость в их разложении. Опыт разложения минералов и руд путем обработки кислотами неприменим при проведении анализа в полевых условиях, поэтому используют метод бескислотного разложения. Для разложения используют аммонийные соли соляной, азотной и серной кислот, которые разлагаются при сравнительно низкой температуре соответственно по реакциям



и могут заменить соответствующие кислоты.

Для перевода химических элементов в соответствующие соли используют также бисульфат калия KHSO_4 или натрия, который реагирует с изучаемым веществом при растирании с образованием сульфата данного элемента. Недостатком этих реактивов как твердых растворятелей является то, что они не разлагают при комнатной температуре такие широко известные минералы, как пирит, гематит и др. Действие бисульфатов усиливается при нагревании.

Часто используют для разложения также смеси аммонийных солей следующего состава: хлоридно-нитратные, фторидно-нитратные, йодидно-нитратные. Наибольшее значение имеет хлоридно-нитратная смесь солей NH_4NO_3 и NH_4Cl , заменяющая собой смесь азотной и соляной кислот (царскую водку). Для разложения руд, содержащих элементы, хлориды которых летучи, следует применять сульфат аммония. В отдельных случаях для разложения минералов применяют щелочные плавни с содой, поташом, их смесями с добавлением окислителя.

Способность к взаимодействию веществ в растворах зависит от степени их ионизации. Труднорастворимые вещества и неэлектролиты в растворах вступают в реакции гораздо медленнее, чем хорошо растворимые и диссоциирующие вещества.

В отличие от реакций в растворах для взаимодействия твердых веществ их растворимость в воде или другом растворителе, а также степень ионизации не имеют какого-либо решающего значения. Химические реакции протекают и между малорастворимыми и нерастворимыми в воде твердыми веществами. Способность твердых веществ к взаимодействию зависит от прочности химической связи ионов в решетке кристалла и внутримолекулярной связи атомов.

При постановке данной лабораторной работы ставится задача обучить студента основным приемам проведения аналитических реакций между твердыми веществами, методам разложения минералов и маскировки мешающих ионов на примере определения железа, кобальта, никеля, меди, свинца и молибдена в отдельных их соединениях при совместном присутствии.

Опыт 1. В качестве примера разложения оксидных минералов хлоридом аммония предлагается использовать гематит Fe_2O_3 . Небольшое количество оксида железа (на кончике шпателя) мелко разотрите в фарфоровой чашечке примерно с четырех-пятикратным количеством хлорида аммония. Смесь перенесите в маленькую пробирку, которую встряхните и нагревайте 3—5 мин на горелке. В результате нагревания смесь приобретает желто-бурую окраску, свидетельствующую об образовании хлорида железа +3.

От пожелтевшей смеси отберите примерно $\frac{1}{3}$ вещества, поместите в чистую фарфоровую чашечку и разотрите с равным количеством гексациано-II феррата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, роданида аммония NH_4SCN или роданида калия KSCN . Образование синей окраски при добавлении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и красной при добавлении роданид-иона свидетельствует о присутствии ионов Fe^{3+} . Окраска усиливается при увлажнении указанных смесей паром или одной каплей воды. Проведению этой реакции, одной из наиболее чувствительных реакций на ион Fe^{3+} , не мешает присутствие других ионов. Напишите уравнения соответствующих реакций.

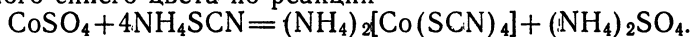
Опыт 2. Для маскировки ионов железа Fe^{3+} , мешающих открытию ряда элементов с роданидом аммония или калия, а также ферроциа-

нимом калия, используют способность ионов восстанавливаться до иона Fe^{2+} , не дающего окрашенных соединений с перечисленными соединениями, или способность иона железа (+3) образовывать бесцветные фторидные или фосфатные комплексные соединения.

а. Половину оставшейся в опыте 1 исходной смеси, содержащей хлорид железа +3, разотрите с четырех-пятикратным количеством фтористого натрия. По мере растирания наблюдайте полное исчезновение желтой окраски в результате образования прочного комплексного соединения состава $\text{Na}_4[\text{FeF}_6]$. Напишите уравнение реакции. Убедитесь в прочности образующегося комплексного соединения при растирании его с гексациано-II ферратом калия.

б. К остатку первоначальной смеси добавьте такое же количество восстановителя — сульфита натрия Na_2SO_3 . После тщательного растирания смеси ион железа Fe^{3+} восстанавливается до иона Fe^{2+} . Убедитесь в этом, проводя реакцию на ион Fe^{3+} , как описано в опыте 1.

Опыт 3. При взаимодействии сернокислых или хлористых солей кобальта с роданидом аммония или роданидом калия образуется соль интенсивного синего цвета по реакции

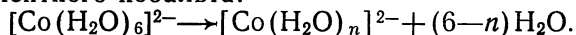


Синяя окраска принадлежит недиссоциированным молекулам комплексной соли, она пропадает в присутствии воды вследствие диссоциации соли. Проведению реакции мешает железо, в присутствии которого окраска из голубой переходит в бурую. Для устранения влияния иона Fe^{3+} следует прибегать к его маскировке (см. опыт 2).

Разотрите небольшое количество сульфата кобальта с несколькими кристалликами роданида аммония. Убедитесь в образовании комплексной соли по появлению синей окраски. Испытайте отношение этой соли к воде. Напишите уравнения соответствующих реакций. Реакцию с NH_4SCN для солей кобальта удается проводить без их предварительного разложения. Оксиды, сульфиды, арсениды кобальта и другие разлагайте нагреванием с сульфатом аммония или смесью трех солей: NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Опыт 4. К небольшому количеству (на кончике шпателя) соли кобальта CoSO_4 добавьте немного тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Разотрите смесь и убедитесь в появлении синего окрашивания. Последнее нередко появляется и при простом контакте веществ.

Причину появления синей окраски при проведении описываемой реакции объясняют по-разному. Одно из предположений заключается в том, что синяя окраска появляется в результате образования комплексного соединения кобальта $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, согласно другому предположению окраска — это следствие обезвоживания аквополикомплексов двухвалентного кобальта:



Что происходит с окраской при добавлении нескольких капель воды? Никель, железо, марганец, т. е. обычные спутники кобальта в природных соединениях, не мешают реакции. Поскольку проведение этой реакции и наблюдение окраски непосредственно на минералах, содержащих кобальт, не всегда удается, для определения кобальта прибегают к разложению солей сульфатом аммония или смесью солей NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

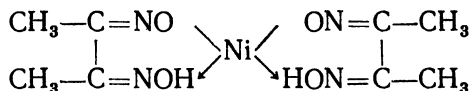
Опыт 5. К соли кобальта CoSO_4 добавьте несколько кристалликов хлорида олова SnCl_2 и одну каплю концентрированной HCl . Наблю-

дайте появление зеленовато-голубой окраски, отвечающей образованию хлор-кобальтовой кислоты H_2CoCl_4 . Проведению этой реакции в присутствии хлорида олова не мешает присутствие оксидов никеля и железа +3.

Опыт 6. Реакция на никель с диметилглиоксимом $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ была впервые предложена русским химиком Л. А. Чугаевым (1905 г.). При взаимодействии солей никеля с диметилглиоксимом, имеющим строение $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{NOH}$, образуется внутрикомплексная соль никеля,



имеющая малиново-красную окраску и строение



Диметилглиоксим обладает способностью вытеснить свободные кислоты из солей никеля при взаимодействии их в процессе растирания. Причина этого — высокая прочность диметилглиоксимата никеля. Убедитесь в этом на опыте. Небольшое количество (на кончике шпателя) карбоната никеля NiCO_3 тщательно разотрите с равным количеством диметилглиоксима. Наблюдайте изменение окраски. Напишите уравнение реакции. Убедитесь в усилении окраски при добавлении к растираемой смеси капли водного раствора аммиака. Интенсивность окраски можно увеличить также и растиранием смеси с карбонатом аммония и последующим увлажнением капель воды.

Опыт 7. Открытие никеля в сульфидах, арсенидах никеля и в других веществах производится после обработки их смесью солей NH_4Cl и NH_4NO_3 или одним нитратом аммония. Хлоридно-нитратная смесь для данной цели может быть получена непосредственно перед работой смешением хлорида и нитрата аммония в весовых соотношениях 2—3:1 или изготовлена предварительно, как описано ниже. Поскольку нитрат аммония отличается высокой гигроскопичностью, смесь для работы в полевых условиях готовят заранее нагреванием смеси солей NH_4Cl и NH_4NO_3 при температуре 70—80°C и при последующем нагревании не выше 150—160°C. Плавень охлаждают и используют в дальнейшей работе. Следует избегать перегревания солей во избежание потерь активного хлора.

При растирании и нагревании сульфида никеля NiS с приготовленной смесью солей происходит не только образование хлорида никеля, но и частичное окисление Ni^{2+} до состояния Ni^{3+} . В этом случае последующее растирание смеси с диметилглиоксимом без предварительного восстановления никеля не всегда приводит к появлению диметилглиоксимата никеля красно-малинового цвета, как это было в опыте 6. Для перевода никеля +3 в двухвалентное состояние применяется тиосульфат натрия.

Тщательно растертый сульфид никеля (на кончике шпателя) поместите в маленькую пробирку и тщательно смешайте с четырех-пятикратным количеством смеси солей NH_4Cl и NH_4NO_3 , взятых в отношении 3:1. Содержимое пробирки нагревайте под тягой на горелке 4—5 мин. После охлаждения пробирки возьмите от смеси маленькую порцию, поместите в фарфоровую чашечку и, добавив 3—5 кристалликов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, разотрите смесь. Затем добавьте небольшое количество диметилглиоксима и повторите вновь растирание смеси. Появление

красно-малиновой окраски указывает на наличие никеля. Так можно открывать никель в присутствии железа, потому что последнее в виде иона Fe^{2+} образует диметилглиоксимат железа с красно-вишневой окраской только в присутствии аммиака.

Следует заметить, что в водных растворах открытие никеля и железа в виде диметилглиоксиматов невозможно при совместном присутствии, так как диметилглиоксиматы никеля и железа $+2$, имеющие близкую окраску, образуются в одних и тех же условиях, а именно только в присутствии аммиака.

Опыт 8. Для открытия меди в реактивах, рудах и минералах методом растирания используются в основном две наиболее характерные реакции: 1) с аммиаком; 2) с гексациано-II ферратом калия. Качественное открытие меди, например CuSO_4 с помощью аммиака, основано на образовании комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ интенсивного синего цвета.

В фарфоровой чашечке тщательно разотрите 2—3 кристаллика сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, к которому добавьте несколько кристалликов хлорида аммония и оксида кальция CaO , и смесь вновь разотрите. В присутствии меди тотчас появляется синяя окраска, интенсивность которой увеличивается от одной капли воды. Напишите уравнение реакции образования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Смесь хлорида аммония и оксида кальция может быть заменена одной-двумя каплями концентрированного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при недостатке которого возможно сначала образование светло-зеленой соли основного сульфата меди $[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$, растворяющейся в аммиаке с образованием $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Опыт 9. При открытии меди в минералах и рудах требуется предварительно разлагать их растиранием с бисульфатом натрия (силикаты, карбонаты, фосфаты) или со смесью аммонийных солей (куприт, халькопирит). После разложения минералов и солей медь в них открывают в основном теми же реакциями: а) с аммиаком; б) с гексациано-II ферратом калия.

3—4 кристаллика карбоната меди CuCO_3 тщательно разотрите с несколькими кристалликами бисульфата калия и увлажните смесь одной каплей H_2O . К смеси добавьте 2—3 кристаллика $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и вновь тщательно разотрите соль. Появление красно-бурой окраски свидетельствует о наличии меди. Напишите уравнение реакции. Убедитесь в отсутствии окраски, характерной для $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, при проведении опыта без предварительного разложения соли.

Для определения меди в таких нерастворимых соединениях, как CuCO_3 , кроме разложения с бисульфатом калия может быть использована реакция образования сульфида меди черного цвета при растирании карбоната меди с сульфидом натрия Na_2S . Убедитесь в этом на опыте, растирая 1—2 кристаллика CuCO_3 с таким же количеством Na_2S . Наблюдайте образование сульфида меди черного цвета. Проведению данной реакции мешают все ионы, сульфиды которых имеют черную окраску.

Опыт 10. Ввиду того что соединения иона меди Cu^{2+} имеют зеленую, синюю или сине-зеленую окраску, мешающую при проведении других реакций, возникает необходимость маскировки иона Cu^{2+} . Это может быть достигнуто восстановлением до Cu^+ или связыванием иона Cu^{2+} в бесцветные комплексные соединения.

а. В одной чашке разотрите 1—2 кристаллика $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с тремя-четырьмя кристалликами роданида калия KSCN . Что наблюдается? Напишите уравнение реакции. Интенсивность окраски увеличивается при увлажнении. К такому же количеству сульфата меди в другой чашечке добавьте избыток $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и после тщательного длительного растирания смеси добавьте к ней 3—4 кристаллика роданида калия. Сопоставьте окраску в двух чашечках. Почему изменился цвет продукта реакции? Объясните происходящие явления и напишите уравнения соответствующих реакций.

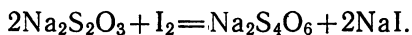
Бесцветных комплексных соединений меди мало. Из них важнейшим является тиомочевинный комплекс меди, который ввиду его большой прочности следует считать наиболее удобным для маскировки меди. Однако тиомочевину $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ можно применять для связывания меди в том случае, если нет других ионов, способных разрушать тиомочевину и образовывать с ней сульфиды.

б. К двум-трем кристалликам сульфата меди добавьте небольшими порциями тиомочевину при постоянном растирании до тех пор, пока исчезнет цвет иона меди Cu^{2+} . Убедитесь в прочности образующегося белого комплекса иона меди с тиомочевинной $[\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_4]^{2+}$, растерев эту соль с одним-двумя кристалликами Na_2S . Образуется ли при этом черный осадок сульфида меди, который наблюдали в опыте 9?

Опыт 11. В качестве аналитической реакции между твердыми веществами для обнаружения свинца чаще всего используют реакцию образования золотисто-желтого йодида свинца PbI_2 . Для проведения реакции используют сульфат свинца, в который переводят руды и другие неизвестные соли свинца нагреванием с сернокислым аммонием.

Небольшое количество сульфата свинца разотрите в чашечке с твердой солью KI . Наблюдайте образование желтого йодида свинца PbI_2 . Напишите уравнение реакции. Усиьте окраску, добавив 3—4 капли воды. Меньшее количество воды обесцвечивает осадок.

При проведении реакции с KI открытию свинца мешают ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} . При взаимодействии их с KI растираемая смесь может окраситься в темно-желтый (до черного) цвет в результате выделения из KI свободного йода при одновременном восстановлении Fe^{3+} в Fe^{2+} и Cu^{2+} в Cu^+ . Для устранения мешающего влияния ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} введите в реакционную смесь немного тиосульфата натрия, после растирания с которым цвет йода исчезает в результате реакции



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавьте только после введения KI , чтобы предотвратить возможность образования вместо йодида свинца PbI_2 прочного комплексного иона $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$. Ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} можно восстановить также при помощи солянокислого гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$.

Опыт 12. Свинец можно обнаружить реакцией между PbSO_4 и комплексным соединением состава $\text{K}_2[\text{SnI}_4]$. В результате этой реакции возникает ярко окрашенное в оранжево-красный цвет комплексное соединение $\text{Pb}[\text{SnI}_4]$.

К небольшому количеству сульфата свинца добавьте KI , хорошо разотрите смесь солей до появления слабо-желтой окраски PbI_2 , затем добавьте немного твердой соли SnCl_2 и снова разотрите смесь. Наблю-

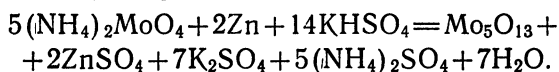
дайте появление окраски, соответствующей $\text{Pb}[\text{SnI}_4]$. Напишите уравнения реакций.

Опыт 13. Для открытия молибдена, который в природе чаще всего находится в виде MoS_2 или сопутствует в минералах железу и свинцу, наиболее характерными являются реакции: 1) с роданидом калия или аммония в присутствии хлорида олова; 2) с сульфидом натрия. Открытие молибдена производится без предварительного разложения этих солей.

Несколько кристалликов молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ разотрите в фарфоровой чашечке с тремя-четырьмя кристалликами роданида аммония, при этом может появиться слабо-розовое окрашивание. Если к полученной смеси добавить 1 кристаллик восстановителя — хлорида олова SnCl_2 , появляется характерная красно-лиловая окраска в результате образования комплексной соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$. Реакция с роданидами в присутствии восстановителя может проводиться и тогда, когда в рудах присутствует вольфрам. Ион Fe^{3+} мешает определению молибдена.

Опыт 14. При растирании молибдата аммония с сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или сульфидом натрия Na_2S образуются сульфосоли $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ или сульфоокисоли молибдена $(\text{NH}_4)_2\text{MoOS}_3$ интенсивно-желтого цвета. Разотрите небольшое количество молибдата аммония с несколькими кристалликами $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Наблюдайте появление желтой окраски смеси. На воздухе желтая окраска постепенно буреет и переходит в обычную для MoS_2 коричнево-бурую окраску.

Опыт 15. 2—3 кристаллика молибдата аммония разотрите с тремя-четырьмя крупинками цинка. Добавьте несколько кристалликов KHSO_4 к растертой смеси и вновь ее разотрите. Появление синей окраски при добавлении капли воды — признак наличия молибдена, образующего молибденовую синь состава $\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{2MoO}_2 \cdot \text{3MoO}_3)$ или $\text{Mo}_5\text{O}_{14}(\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{3MoO}_3)$ по реакции



Восстановление можно проводить и растиранием молибдата аммония с несколькими кристалликами SnCl_2 , взятыми вместо цинка.

Опыт 16. Открытие элементов Fe, Co, Ni, Pb и Mo при совместном присутствии. Составьте смесь из примерно одинакового количества сульфатов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CoSO_4 , NiSO_4 , PbSO_4 и молибдата аммония. Перед анализом перемешайте и тщательно разотрите смесь солей. Поскольку все химические элементы данной смеси открываются дробным путем, порядок определения безразличен.

Открытие железа, кобальта и молибдена проводится с помощью роданида аммония NH_4SCN . Для этого небольшое количество анализируемой смеси поместите в фарфоровую чашечку, прибавьте 3—4 кристаллика NH_4SCN и смесь разотрите. Красно-бурая окраска свидетельствует о наличии железа в смеси, открываемого в виде роданида железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Для маскировки красно-бурой окраски, отвечающей наличию иона Fe^{3+} , прибавьте к этой смеси 2—3 кристаллика $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и повторите растирание. В связи с восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} красно-бурая окраска исчезает и появляется синяя окраска, отвечающая соединению кобальта $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ (см. опыт 3). К полученной смеси, окрашенной в синий цвет, добавьте 2—3 кристаллика хлорида олова SnCl_2 и вновь разотрите ее. В результате этих операций должна

появиться красно-вишневая окраска, отвечающая соединению $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$ и указывающая на наличие молибдена в смеси. Напишите уравнения всех реакций, использованных для обнаружения каждого из перечисленных элементов в смеси.

Открытие никеля производится с диметилглиоксимом, для чего небольшое количество первоначальной смеси разотрите в чашечке в присутствии диметилглиоксима. Появление красно-малиновой окраски, которую можно усилить добавлением капли аммиака, указывает на присутствие никеля (см. опыт 6).

Открытие свинца производится с йодидом калия, для чего небольшое количество исходной анализируемой смеси поместите в фарфоровую чашечку, добавьте к ней 2—3 кристаллика йодистого калия и разотрите смесь. Для усиления желтой окраски, соответствующей PbI_2 , добавьте воду, как описано в опыте 11.

Вопросы

1. Какие условия проведения аналитических реакций между твердыми веществами приводят к увеличению скорости?

2. В каких случаях при анализе минералов и руд прибегают к их разложению? Что такое бескислотное разложение? На чем основан этот метод?

3. В каких случаях прибегают к приемам маскировки ионов?

4. С помощью каких реакций можно доказать присутствие молибдена в данном минерале?

5. Соединения меди имеют зеленую, синюю и сине-зеленую окраску, мешающую проведению аналитических реакций на другие элементы. Какие способы маскировки иона Cu^{2+} известны?

6. Кобальт в рудах может быть открыт с помощью реакции с роданистым аммонием или роданистым калием, при этом образуется соль темно-синего цвета. Почему нельзя открыть ионы Co^{2+} в растворе, используя те же реагенты?

Часть VI

ФАКУЛЬТАТИВНЫЕ ЗАДАЧИ

Задание 34

Очистка веществ ионитами

Одной из основных задач химии является разделение природных и промышленных смесей веществ с целью выделения чистого индивидуального вещества. Это необходимо для определения действительных физико-химических характеристик веществ и для многих практических целей. Так, в практически используемых полупроводниковых веществах примеси составляют 10^{-7} — 10^{-8} мольного процента.

Высокочистая вода требуется для особо точных физических измерений, для приготовления и анализа ультрачистых материалов полупроводниковой техники, для изучения свойств растворов и так далее. Природная вода не бывает совершенно чистой. Количество примесей в пресных водах обычно лежит в пределах от 0,01 до 1 мас. %. Морская вода содержит 3,5 мас. % растворимых веществ, главную массу которых составляет хлорид натрия.

Наличие в природной воде солей кальция и магния обуславливает ее «жесткость». Различают временную и постоянную жесткость воды. Временную жесткость придают воде гидрокарбонаты, постоянную — сульфаты и хлориды Ca (II) и Mg (II). Сумму временной и постоянной жесткости называют общей жесткостью природной воды. По принятому в СССР стандарту жесткость воды выражают числом миллиграмм-эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 л воды.

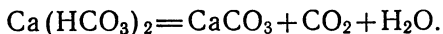
Умягчением (обессоливанием) воды называется процесс, приводящий к понижению концентрации кальциевых и магниевых солей.

Для умягчения воды применяют:

1) термический метод, основанный на нагревании воды, дистилляции ее или вымораживании; 2) химические методы, при которых находящиеся в воде ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связываются различными реактивами в практически нерастворимые соединения; 3) метод ионного обмена, основанный на фильтровании воды через специальные материалы, обменивающие входящие в их состав ионы Na^+ и H^+ на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащиеся в воде.

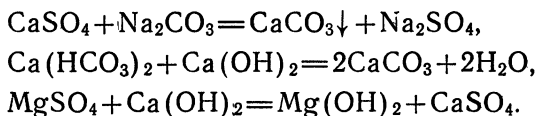
Вода с содержанием примесей менее 4 мг-экв/л называется мягкой, от 4 до 8 мг-экв/л — средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/л — жесткой и свыше 12 мг-экв/л — очень жесткой.

Временная жесткость устраняется кипячением воды. При этом гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты:



Химическое умягчение основано на введении в воду различных реактивов, которые с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют труднораствори-

мые соли Ca^{2+} и Mg^{2+} . Так, природную воду обрабатывают гашеной известью или содой:



Широкое распространение в технике получил метод устранения жесткости воды путем ионного обмена. В этом методе используется способность некоторых природных и искусственных высокомолекулярных соединений — ионитов — обменивать входящие в их состав ионы на ионы, находящиеся в растворе и обуславливающие жесткость.

Органические и неорганические иониты представляют собой трехмерный каркас, в который включены несущие заряд группы атомов, называемые потенциалопределяющими ионами. Ионы противоположного знака называют противоионами. Они связаны с потенциалопределяющими ионами каркаса электростатическими силами, а потому способны к обмену на другие ионы (рис. 119).

Ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение — в обмен на каждый эквивалент одного иона, поглощенного из раствора, ионит отдает в раствор один эквивалент другого иона с зарядом того же знака. По типу обмениваемых ионов среди ионитов различают катиониты и аниониты.

Иониты должны обладать следующими качествами:

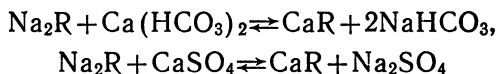
1. Высокой обменной способностью (обменной емкостью).
2. Хорошими кинетическими свойствами (большой скоростью ионообмена).
3. Высокой механической прочностью.
4. Химической устойчивостью по отношению к кислотам, щелочам, окислителям, восстановителям, нерастворимостью в воде и органических растворителях и растворах электролитов.
5. Ограниченной набухаемостью.

Схема ионного обмена в зернах катионита (а) и анионита (б) представлена на рис. 120. Она иллюстрирует обмен катионов на H^+ -форме катионита и обмен анионов на OH^- -форме анионита.

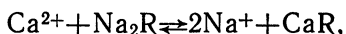
Потенциалопределяющие ионы химически связаны с каркасом ионита (—) и (+). Ионы H^+ и OH^- обмениваются в растворе NaCl на ионы Na^+ и Cl^- соответственно. Обмен противоионов является: 1) диффузионным процессом; 2) обратимым процессом, т. е. в равновесии с раствором находится два сорта атомов, способных к обмену; ионит содержит также оба сорта противоионов. Такое состояние называют ионообменным равновесием.

Из неорганических катионитов для умягчения воды используют алюмосиликаты типа цеолитов или пермутитов и другие, например $[\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Схематически обмен ионами между алюмосиликатом и жесткой водой можно выразить следующими уравнениями реакций:



или



где R — сложный алюмосиликатный анион.

Применение пермутита ограничено его небольшой обменной емкостью по катионам жесткости (2 мг-экв/г). Более высокую обменную емкость (до 10 мг-экв/г) имеют ионообменные смолы.

Емкостью поглощения или обменной емкостью называют максимальное количество ионов, которое поглощается обменным путем 1 г ионита. Обессоливание природной воды осуществляют в две стадии, пропуская природную воду через систему катионитов и анионитов.

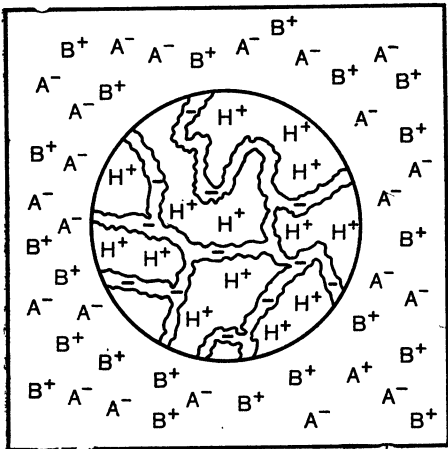


Рис. 119. Схема ионного обмена

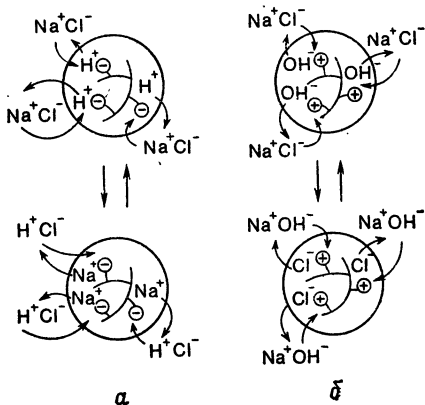
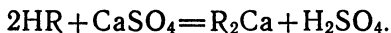
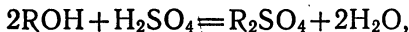


Рис. 120. Схема ионного обмена в зернах: *а* — катионита; *б* — анионита

Первоначально воду пропускают через слой катионита в Н-форме. При этом все катионы, присутствующие в природной воде, обмениваются на H^+ -катионы катионита по уравнению



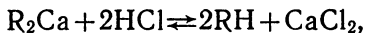
Таким способом малорастворимые соли превращаются в кислоты.
Во втором цикле осуществляется ионообменная реакция



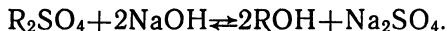
где R — сложный органический радикал.

Ионный обмен позволяет почти полностью обессолить (деминерализовать) природную воду. Полученная вода вполне заменяет дистиллированную воду.

Используемые иониты могут быть регенерированы: катиониты — обработкой растворами минеральных кислот (при этом они переходят в Н-форму):



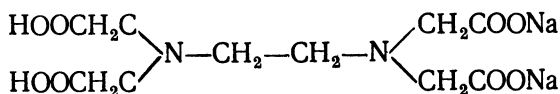
аниониты — растворами щелочей или карбоната натрия и переходят в ОН-форму:



Опыт 1. Колонку 1 (рис. 121) заполните смесью 5 г катионита и 5 г анионита. Очищаемую водопроводную воду пропустите через колонку со скоростью 7—10 капель в минуту. Вытекающую из колонки воду соберите в приемник. Установите, что в исходной воде содержатся ионы Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Для этого определите pH исходной воды с помощью универсального индикатора. В отдельных пробирках определите наличие ионов Cl^- , SO_4^{2-} и Na^+ (как?).

Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , придающие воде жесткость, определите совместно.

Опыт 2. Определение жесткости воды проведите комплексонометрическим методом. Этот метод основан на способности двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (техническое название — трилон-5, комплексон)



образовывать с ионами Mg и Ca малодиссоциированные комплексы.

Для этого в коническую колбу емкостью 200 мл пипеткой отмерьте 100 мл исследуемой воды, добавьте 5 мл буферного раствора, поддерживающего pH около 10 и 4—7 капель индикатора хромогена-черного. Жидкость перемешайте, после чего титруйте 0,01 н. раствором трилона до перехода окраски из фиолетово-красного в голубую. Конец титрования особенно заметен, если рядом поставить заранее оттитрованную пробу, окраска которой служит для сравнения. При дальнейшем добавлении трилона окраска и интенсивность окраски раствора не изменяются.

Вычислите содержание суммы ионов кальция и магния в мг-экв/л исследуемой воды по формуле

$$x = V_1 \text{ н. } \frac{1000}{V_2},$$

где V_1 — объем раствора трилона, израсходованного на титрование; V_2 — объем исследуемой воды, взятой для определения ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} ($V_2=100$ мл); н. — нормальность раствора трилона.

Учитывая, что $V_2=100$, будем иметь $x=V_1 \text{ н.} \cdot 10$. Далее определите pH очищенной воды. Содержатся ли в ней ионы Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ ?. Сделайте вывод об эффективности очистки.

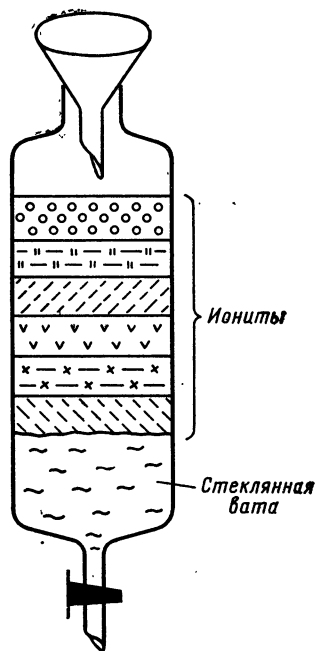
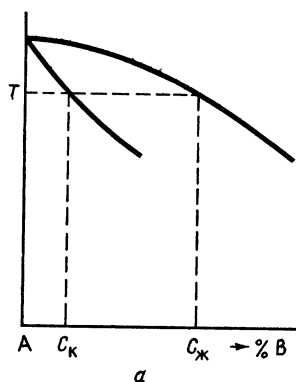


Рис. 121. Схема колонки для очистки

Задание 35

Зонная очистка бензойной кислоты

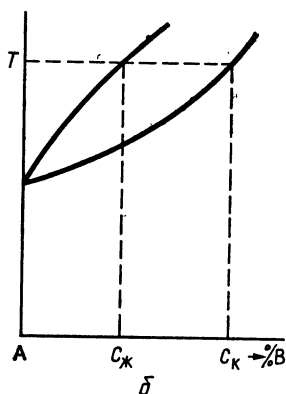
Зонная плавка (зонная перекристаллизация) — это метод очистки материалов, который состоит в перемещении узкой расплавленной зоны вдоль длинного твердого стержня из рафинируемого материала. Зона



создает две поверхности раздела между жидкой и твердой фазами (плавления и затвердевания), находящиеся в равновесии друг с другом. Причем содержание примесей в жидкой и твердой фазах различно. Их перераспределение осуществляется главным образом на поверхности кристаллизации.

Лучше всего это можно объяснить с помощью диаграммы состояния (рис. 122) для двух веществ А и В, которые образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов.

На рис. 122 представлена диаграмма состояния системы А—В, где В — примесь. В первом случае примесь В понижает температуру плавления А (рис. 122, а). При охлаждении расплава первично выделившиеся кристаллы чище исходного сплава.



Во втором случае (рис. 122, б) примесь В повышает температуру плавления А. Примесь больше растворяется в твердой фазе, чем в расплаве, и первично выделившиеся кристаллы грязнее жидкости. Но очистка возможна и в этом случае.

Эффективность процесса зонной плавки оценивается при помощи коэффициента распределения.

Отношение концентрации примеси в твердой фазе C_k к концентрации примеси в равновесной с ней жидкой фазе $C_{ж}$ носит название равновесного или термодинамического коэффициента распределения $K_0 = C_k / C_{ж}$. Его величина зависит от характера взаимодействия чистого вещества и примеси, выраженного диаграммой состояния. На рис. 122, а коэффициент распределения меньше единицы, а на рис. 122, б — больше единицы. При коэффициенте распределения, равном единице, очистка вещества не происходит.

Рис. 122. Часть диаграммы состояния системы (вещество — А, примесь — В): а — примесь понижает температуру плавления А ($K < 1$); б — примесь повышает температуру плавления А ($K > 1$)

На практике термодинамическое равновесие между твердой и жидкой фазами во время ведения процесса не устанавливается, хотя непосредственно у поверхности кристаллизации оно достигается почти полностью.

Реальное отношение $C_k / C_{ж}$ характеризуется эффективным коэффициентом распределения K . Его величина зависит от скорости затвердевания, степени перемешивания и других экспериментальных условий. K всегда ближе к единице, чем K_0 .

На рис. 123 изображена схема зонной плавки. Расплавленная зона перемещается слева направо. Обычно это осуществляется соответствующим движением нагревателя при неподвижном слитке вещества либо движением слитка через неподвижный нагреватель.

Впереди зоны на фронте плавления расплавляется твердая фаза, которая и питает зону.

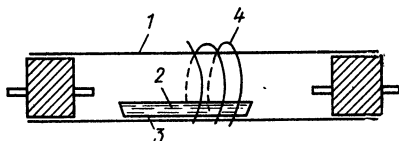
Вследствие различной растворимости вновь закристаллизовавшееся вещество позади зоны содержит меньше примесей, чем исходное вещество. В результате этого процесса примеси отесняются к правому концу слитка (рис. 123, а). Процесс может быть многократно повторен без разбора аппаратуры.

При условии, если $K > 1$, примеси отесняются в противоположном направлении, к левому концу слитка.

Экспериментальная часть

Бензойную кислоту 2 (рис. 123) в количестве 15—20 г поместите в лодочку 3. Осторожно над пламенем горелки расплавьте бензойную кислоту в лодочке и охладите до затвердевания. Затем лодочку поместите в стеклянную или кварцевую трубку 1. Для плавления служит короткая электропечь. Плавление начинают с конца лодочки и электро-

Рис. 123. Очистка веществ зонной плавкой: 1 — трубка; 2 — очищаемое вещество; 3 — лодочка; 4 — электропечь



печь в течение 0,5—1 ч перемещают вдоль трубки, чтобы расплавленная зона медленно перемещалась через твердое вещество.

Анализ бензойной кислоты осуществляется следующим образом. Разберите реактор и разделите слиток кислоты на 5 равных частей. Самой чистой должна быть вторая фракция слева, так как из первой фракции вещество частично возгонялось, отчего концентрация примесей в ней несколько повысилась.

Нижеописанным методом определите температуру плавления пяти фракций и сравните с температурой плавления исходной бензойной кислоты.

При определении температуры плавления вещество поместите в капилляр следующим образом: в ступке перетрите вещество в порошок, перенесите его на часовое стекло, введите капилляр в вещество открытым концом. Поставьте стеклянную трубку длиной 30—40 см и диаметром 2—3 см в вертикальное положение на стол. В верхний конец трубки внесите капилляр и бросьте его вниз. При падении капилляра вещество спадает на дно его и там уплотняется. Прием повторите 3—4 раза. Вещество должно заполнить капилляр высотой 2—3 см.

Капилляр прикрепите к термометру резиновым колечком, чтобы он охватывало верхний конец капилляра, а столбик вещества находился на уровне середины ртутного резервуара термометра.

Термометр с капилляром укрепите в пробирке при помощи пробки с прорезом. Пробирку вставьте в колбу, в которую налита концентрированная серная кислота. Прибор нагрейте на сетке пламенем горелки,

чтобы температура в колбе повышалась медленно. Вблизи температуры плавления скорость нагревания не должна превышать 2 град/мин. Температурой плавления считается та, при которой впервые замечается появление жидкой фазы.

Зарегистрируйте интервал плавления (чистое вещество плавится в пределах 0,5—1°).

Определите температуру плавления исходной кислоты и всех вышеуказанных фракций. Сделайте вывод о том, произошла ли очистка и каково распределение примесей.

Задание 36

Термодинамические характеристики процесса растворения

В настоящей работе предлагается двумя методами — растворимости и калориметрическим — определить и вычислить некоторые термодинамические характеристики процесса растворения бензойной кислоты C_6H_5COOH в воде и объяснить полученные данные. Определив растворимость P по крайней мере при двух температурах и считая ее константой равновесия процесса

кристалл $\rightleftharpoons$ насыщенный раствор,

по формуле

$$G = -RT \lg P$$

вычисляем ΔG процесса растворимости при каждой изученной температуре. По двум значениям ΔG при двух температурах составляем систему двух уравнений

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

и определяем ΔH и ΔS растворения.

Энтальпия растворения может быть получена также непосредственно калориметрическим измерением теплоты растворения вещества в воде.

Энтальпией растворения называют взятую с обратным знаком теплоту, выделившуюся или поглощенную при растворении 1 моля вещества в таком количестве растворителя, когда дальнейшее добавление его уже не приводит к измеримому тепловому эффекту.

Энтальпия растворения вещества повышается с увеличением количества растворителя, приходящегося на 1 моль растворяемого вещества. Обычно, когда на 1 моль вещества приходится более 100 молей растворителя, дальнейшее разбавление раствора очень незначительно влияет на энтальпию растворения.

Растворимость — это способность данного вещества образовывать с другим веществом термодинамически устойчивую систему переменного состава, состоящую из двух или большего числа компонентов. При растворении твердого вещества в определенном количестве растворителя растворимость вещества обычно при данных условиях ограничена. При избытке твердого вещества образуется насыщенный раствор, т. е. система, состоящая из двух компонентов, в которой между жидкой фазой (раствор) и твердой фазой (осадок) устанавливается подвижное равновесие, характеризующееся равенством скоростей перехода вещества в жидкую фазу (растворение) и его осаждением в виде твердого вещества:

$$v_{\text{раств}} = v_{\text{осажд.}}$$

Константой равновесия этого процесса является мера растворимости вещества при данных условиях, выражающаяся через концентрацию его насыщенного раствора.

Для количественной характеристики растворимости используется несколько различных способов выражения концентрации раствора: число г растворенного вещества на 100 г или 100 мл растворителя или раствора; число молей растворителя, приходящихся на 1 моль растворенного вещества; число молей растворенного вещества в 1 литре раствора и др. Ниже будем пользоваться последним способом выражения концентрации (моль/л).

Растворимость различных веществ зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и давления. Изменение внешних условий влияет на растворимость вещества в соответствии с принципом Ле Шателье.

При растворении вещества одновременно изменяются свойства растворенного вещества и растворителя, что обусловлено возникновением различного рода межмолекулярных взаимодействий — от очень слабых, типа ван-дер-ваальсового, до настоящего химического. Совокупность всех процессов, возникающих в результате появления в растворителе растворенного вещества, называется сольватацией. В случае водных растворов говорят о гидратации.

Возникновение и распад любых агрегатов молекул в растворе подчинены закону действующих масс. Это позволяет охарактеризовать раствор как равновесную гомогенную, состоящую из двух и более компонентов, систему, которая достигла минимума изобарного потенциала в результате взаимодействия всех составляющих ее частиц за счет всех возможных типов взаимодействия между ними.

При растворении вещества одновременно протекает несколько процессов. Важнейшие из них следующие:

1. Разрушение кристаллической решетки вещества. В этом процессе теплота поглощается и изменение энтальпии положительно.

2. Если под действием растворителя молекулы растворенного вещества диссоциируют на ионы или распадаются на более простые частицы, то и этот процесс сопровождается поглощением теплоты, или ростом энтальпии, $\Delta H_{\text{дис}} > 0$.

3. Любые частицы растворенного вещества окружаются более или менее плотными и прочными оболочками из молекул растворителя. Сольватация сопровождается выделением теплоты, или уменьшением энтальпии, $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$ за счет образования различного типа химических связей. Чем меньше ион и выше его заряд, тем он сильнее сольватируется (гидратируется). Особенно сильно гидратируются ионы водорода и гидроксила.

Изменение энтальпии при растворении равно сумме изменений энтальпии всех составляющих растворение процессов. Знак и величина энтальпии растворения зависят от соотношения численных значений и знаков отдельных энтальпий.

Вещества с прочной кристаллической решеткой и слабо сольватирующиеся растворяются с поглощением теплоты и увеличением энтальпии. Вещества с непрочной кристаллической решеткой и сильно сольватирующиеся растворяются с выделением теплоты и уменьшением энтальпии. В других случаях величины энтальпии будут не столь значительны.

Чем больше численное значение изменения энтальпии, тем сильнее

влияние температуры на растворимость. Если энтальпия растворения положительна и при растворении теплота поглощается, то при повышении температуры растворимость возрастает, и наоборот.

По значениям энтальпий растворения можно только качественно судить о растворимости вещества. Известны случаи, когда предсказание растворимости вещества по его энтальпии растворения не совпало с действительно имеющей место. Это объясняется тем, что только изменение изобарного потенциала позволяет точно судить о характере процесса растворения. Для получения численных значений изобарного потенциала при данной температуре кроме энтальпии растворения необходимо знать энтропию растворения.

Если в процессе растворения структура воды частично искажается или нарушается, то это приводит к положительным значениям ΔS растворения. В то же время если частицы растворенного вещества изменяют ориентацию молекул воды или сильно гидратируются с образованием более упорядоченных структур, то $T\Delta S$ растворения может приобрести отрицательный знак.

Знаки и численные значения энтальпийного ΔH и энтропийного $T\Delta S$ членов в уравнении изобарного потенциала растворения

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}} - T\Delta S$$

характеризуют не только процесс растворения, но и образующийся раствор. Наиболее часто встречаются следующие случаи процессов растворения.

Случай а. Члены ΔH и $T\Delta S$ положительны, причем $T\Delta S > \Delta H$. В этом случае ΔG отрицательно, т. е. растворение обусловлено не энергетическим фактором, а энтропийным: при растворении степень беспорядка в системе возрастает. Энтропийный фактор благоприятствует растворению, а энтальпийный действует в противоположном направлении. К этому типу растворов относятся растворы KCl , $NaCl$, KBr , $CsCl$, KNO_3 , $NaNO_3$, а также некоторые двойные и комплексные соли.

Случай б. Энтальпийный и энтропийный члены имеют противоположные знаки: $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, т. е. оба члена благоприятствуют образованию раствора. Большой тепловой эффект вызван сильной гидратацией, которая приводит к увеличению порядка в растворе. Примером раствора подобного типа может служить раствор хлорида лития.

Случай в. Здесь наблюдается еще большее возрастание теплового эффекта при образовании раствора, что связано с усилением гидратации и увеличением порядка в системе. К этому типу растворов относятся растворы $MgCl_2$, $CuSO_4$, $MgSO_4$, Na_2HPO_4 , растворы солей с высокозарядными ионами и концентрированные растворы.

Для выполнения работы требуется следующее оборудование и реактивы: бюретка; пипетка на 20 мл с резиновой трубкой, закрытой ватой; колба для титрования на 250 мл; колба градуированная на 250 мл; колба плоскодонная на 20 мл (2 шт.); навески бензойной кислоты 1 и 3 г; титрованный раствор $NaOH$ 0,1 н.; термостат (до 50°C); точный термометр (20—50°C).

Каждый студент определяет растворимость бензойной кислоты C_6H_5COOH при двух температурах, отличающихся на 10—15°C, например: 20 и 35, 25 и 40, 30 и 45. Температуры указываются преподавателем так, чтобы группа из трех—пяти студентов имела данные по растворимости в интервале 20—50°C через 5°C. Количество растворя-

шейся при изучаемой температуре бензойной кислоты определяется титрованием раствором гидроксида натрия. Воспользовавшись справочными таблицами, например из «Справочника химика», оцените растворимость бензойной кислоты при предложенных вам температурах. Для этого постройте график растворимости бензойной кислоты в зависимости от температуры и интерполяцией найдите растворимость для интересующих вас температур.

Для каждой из двух предложенных температур отвесьте в 2 раза большее количество бензойной кислоты, поместите навески в плоскодонные колбы и прилейте по 100 мл дистиллированной воды. Нагрейте раствор с нерастворившейся бензойной кислотой до температуры на 30°C выше нужной, 5 мин перемешивайте раствор с осадком (желательно до полного растворения), затем охладите раствор до температуры на 5° выше температуры опыта (при этом из-за пересыщения раствора должны образоваться кристаллы кислоты) и поместите в термостат с требующейся температурой. Вместо термостата можно использовать сосуд с водой заданной температуры. Выдержите в термостате раствор с осадком в течение 10 мин, после чего приступайте к титрованию.

На кончик пипетки (20 мл) оденьте кусочек резиновой трубки длиной 2 см, внутри которой поместите комок ваты для предотвращения всасывания в пипетку кристаллов. Взяв пипеткой 20 мл насыщенного раствора, быстро снимите резиновый фильтр с пипетки и перенесите раствор в колбочку для титрования. Добавьте несколько капель фенолфталеина и постарайтесь как можно быстрее оттитровать кислоту 0,1 М раствором NaOH (точно известной концентрации). Те же самые операции сделайте при второй, более высокой, температуре.

Вычислите $\Delta G_{\text{раств}}$ при изученных температурах, найдите зависимость ΔG от температуры и определите ΔH и ΔS в процессе растворения кислоты. Сформулируйте вывод о причинах растворения бензойной кислоты в воде. Воспользовавшись данными других студентов о ΔH и ΔS растворения в иных температурных интервалах, ответьте на вопрос о том, как изменяются ΔH и ΔS растворения при изменении температуры, и попытайтесь объяснить причину наблюдаемого явления.

Интерполяцией или экстраполяцией оцените значения ΔH и ΔS растворения при стандартной температуре. Воспользовавшись стандартной энтальпией образования бензойной кислоты из простых веществ и стандартной энтропией (при 298 K) и полученными экспериментальными данными, вычислите термодинамические характеристики бензойной кислоты в растворе. Сравните термодинамические характеристики бензойной кислоты в кристаллическом состоянии и в состоянии раствора.

Соберите у других студентов сведения о растворимости бензойной кислоты при различных температурах, составьте таблицу экспериментальных данных и постройте кривую зависимости растворимости от температуры (в координатах растворимость — температура).

Предложите способ представления полученной графической зависимости в виде прямой, для чего испытайте различные функции от температуры и растворимости и выберите такие, которые позволяют представить экспериментальные результаты в виде прямой. Выведите уравнение полученной прямой и объясните смысл коэффициентов уравнения.

Определите энтальпию растворения бензойной кислоты калоримет-

рическим методом, который вам уже известен по одной из предыдущих лабораторных работ. Рассчитайте количество бензойной кислоты для получения насыщенного раствора в объеме калориметрического сосуда. Возьмите навеску бензойной кислоты в 1,5—2 раза большую, чем рассчитанная. Сравните энтальпии растворения, полученные двумя независимыми методами. Для того чтобы иметь возможно более полное представление о поведении бензойной кислоты в растворе, проделайте следующие эксперименты:

1. Криоскопическим методом определите температуру замерзания раствора бензойной кислоты. Какова должна быть концентрация раствора? Определите температуру замерзания раствора, по концентрации близкого к насыщенному при температуре замерзания и примерно в 2 раза более разбавленного. Какие сведения вы можете получить из этого эксперимента? Проведите все необходимые вычисления и сформулируйте выводы.

2. При помощи рН-метра определите рН и концентрацию ионов водорода в насыщенном при данной температуре растворе. Рассчитайте молярную концентрацию кислоты и константу ее диссоциации. Проведите эксперимент при двух температурах, например 20 и 30°C, вычислите константу диссоциации, изобарные потенциалы диссоциации, выведите зависимость $\Delta G_{\text{дис}}$ от температуры и определите ΔH и $\Delta S_{\text{дис}}$ бензойной кислоты. Воспользовавшись ранее полученными данными и принимая термодинамические характеристики иона водорода равными нулю, вычислите термодинамические характеристики бензоат-иона, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. Сравните их с табличными значениями.

3. Определите при помощи калориметра энтальпию нейтрализации бензойной кислоты. Какие сведения на основе этого эксперимента и предыдущих можно получить?

Предложите другие эксперименты, которые позволили бы вам получить наиболее полное представление о процессе растворения бензойной кислоты и ее поведении в растворе.

Напишите краткий отчет о результатах проведенных экспериментов, теоретических сведениях, необходимых для объяснения эксперимента, и ваших собственных идеях, касающихся проделанной работы.

Вопросы и задачи

1. Предложите различные способы классификации растворов.
2. Подумайте, можно ли для характеристики растворимости бензойной кислоты пользоваться ее произведением растворимости.
3. В 100 мл воды при 4°C растворяется 0,18 г бензойной кислоты. Вычислите молярную концентрацию раствора.
4. В 100 мл воды при 4°C растворяется 0,18 г бензойной кислоты, при 18°C — 0,27 и при 75°C — 2,2 г. Определите экстраполяцией растворимость бензойной кислоты при 0 и 80°C и интерполяцией — при 25°C.
5. Укажите все возможные различия в процессах растворения бензойной кислоты и поваренной соли в воде.
6. При 18°C в 100 мл воды растворяется 0,27 г бензойной кислоты. Вычислите молярную концентрацию бензойной кислоты и изменение изобарного потенциала в процессе ее растворения. Объясните знак $\Delta G_{\text{раств.}}$.
7. Сравните растворимости соединений, по структуре близких к бензойной кислоте: бензола, толуола, бензальдегида и др. Каково влияние состава и строения бензола и его производных на растворимость в воде и органических растворителях? Укажите основные причины обсуждаемых явлений.

Химические источники электрического тока

Химические источники тока являются разновидностью гальванических элементов, они используются на практике для получения химической энергии за счет химической реакции.

К химическим источникам тока относятся гальванические элементы и аккумуляторы. Особый вид источников тока представляют топливные элементы.

Аккумуляторы являются источниками тока многократного действия. В них активные вещества, израсходованные в процессе разряда, могут восстанавливаться при зарядке электрическим током от внешнего источника. В топливных элементах электрическая энергия получается в результате взаимодействия активных веществ (топлива), непрерывно подаваемых к электродам.

Химические источники тока должны иметь длительный срок службы и сохранности. Они должны обладать возможно большей э. д. с., высокой механической прочностью, малым внутренним сопротивлением и быть способными к работе в широком интервале температур.

В качестве гальванических элементов применяются марганцево-цинковый, оксидно-ртутный, оксидно-медный, свинцово-цинковый элементы. В качестве аккумуляторов используются свинцовый, железоникелевый, никель-кадмиевый, серебряно-цинковый, никель-цинковый источники тока.

Опыт 1. Простейший свинцовый аккумулятор. В сосуде емкостью 50 мл закрепите две полоски свинцовой фольги. Чтобы они не соприкасались друг с другом, между ними укрепите деревянную или пластмассовую распорку, а верхние края отогните наружу.

Наполните сосуд на две трети 6 н. раствором H_2SO_4 и закройте пробкой с отверстием для выхода газа. При этом обратите внимание на изменение поверхности свинцовой фольги вследствие образования сульфата свинца.

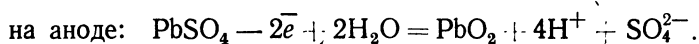
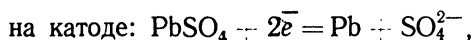
К приготовленному таким образом аккумулятору присоедините источник постоянного тока с напряжением 3—6 В и пропускайте через аккумулятор ток 3—4 мин. При этом цвет фольги также изменяется вследствие образования на одном полюсе свинца, на другом — диоксида свинца.

Теперь аккумулятор может давать ток. С его помощью проведите электролиз раствора сульфата меди. Проволочки от аккумулятора намотайте на кусочки грифелей (от карандаша), которые опустите в стаканчик с 0,5 н. раствором CuSO_4 . Через несколько минут на графитовом электроде, который соединен с отрицательным полюсом аккумулятора, наблюдайте выделение меди, а на другом электроде — кислорода.

При проведении этого опыта протекают следующие процессы. Свинец взаимодействует с H_2SO_4 , образуя сульфат свинца, который в виде пленки покрывает поверхность электродов. В результате этого дальнейшее взаимодействие свинца с кислотой прекращается.

В процессе заряда (когда к аккумулятору присоединяют источник постоянного тока) на катоде ионы Pb^{2+} (из PbSO_4) присоединяют по 2 электрона (восстанавливаются), а на аноде — отдают по 2 электро-

на (окисляются). В этом случае электрическая энергия превращается в химическую:



Суммарная реакция заряда свинцового аккумулятора описывается уравнением



В процессе работы (разряда) аккумулятора на катоде происходит реакция восстановления диоксида свинца PbO_2 до сульфата PbSO_4 :



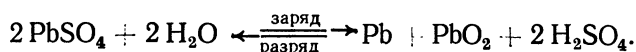
за счет окисления металлического свинца на аноде:



Суммарная реакция разряда

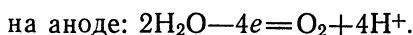
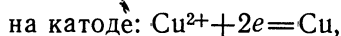


Как видно, процесс разряда аккумулятора обратен процессу заряда его:

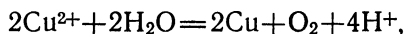


Следует обратить внимание на название электродов и их знаки у источника тока и при электролизе.

Процессы, протекающие при электролизе сульфата меди (электроды графитовые), можно записать так:



Суммарное ионное уравнение электролиза



или в молекулярной форме:

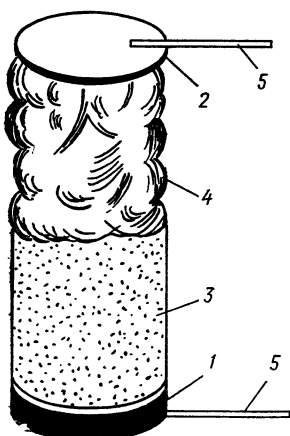
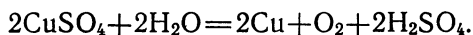


Рис. 124. Марганцово-цинковый элемент: 1 — угольный электрод; 2 — цинковый электрод; 3 — паста; 4 — вата; 5 — токоотводы

Опыт 2. Марганцово-цинковый элемент. Подобные элементы применяются в батареях для карманных фонарей (рис. 124). Положительным полюсом в марганцово-цинковом элементе служит угольный электрод, отрицательным — цинк. Между электродами помещают «сухой» электролит — пасту, содержащую хлорид аммония и диоксид марганца, который играет роль деполяризатора.

Угольный электрод представляет собой диск толщиной 4—5 мм и диаметром

около 15 мм. Пасту-электролит приготовьте следующим образом. В маленькую ступку или фарфоровую чашку насыпьте несколько щепоток MnO_2 и понемногу при тщательном перемешивании приливайте насыщенный раствор NH_4Cl . Паста по густоте должна напоминать сметану.

На угольный диск положите пасту (толщина слоя около 20 мм) и затем вату (толщина слоя 30—40 мм), пропитанную насыщенным раствором хлорида аммония. На слой ваты поместите цинковый электрод (диск из листового цинка того же диаметра, что и угольный электрод).

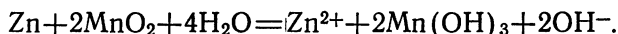
Чтобы проверить работу полученного марганцово-цинкового элемента, к обоим электродам указательным и большим пальцами прижать проволоочки, противоположные концы которых намотаны на кусочки грифелей (см. опыт 1). Грифели опустите в маленький стаканчик с 2 н. раствором H_2SO_4 , чтобы они были покрыты раствором наполовину. При этом почти тотчас же наблюдается интенсивное выделение пузырьков газа на опущенных в раствор концах проволочек.

При работе марганцово-цинкового элемента протекают следующие процессы:

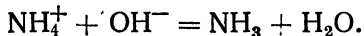
на аноде: $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$ (окисление),

на катоде: $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$ (восстановление).

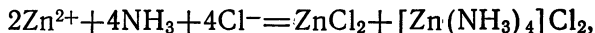
Суммарное уравнение



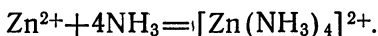
Ионы OH^- взаимодействуют с находящимися в растворе ионами аммония:



Взаимодействуют и образовавшиеся ионы цинка:



или в ионной форме:

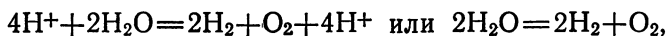


Уравнения электродных реакций при электролизе раствора серной кислоты (электроды графитовые) можно записать так:

на катоде: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$,

на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+.$

Суммарное уравнение электролиза



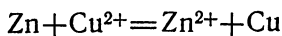
т. е. при прохождении тока происходит разложение только молекул воды.

Вопросы

1. Какие химические процессы лежат в основе работы свинцовых аккумуляторов?
2. Какие гальванические элементы называются топливными? Как они работают?

Определение энтальпии восстановления ионов меди цинком

Взаимодействие ионов меди с металлическим цинком протекает по уравнению



Процесс протекает самопроизвольно и сопровождается выделением теплоты и уменьшением энтальпии. В работе предлагается определить тепловой эффект реакции двумя независимыми методами — калориметрическим и методом э. д. с.

Опыт 1. Калориметрическое определение энтальпии восстановления ионов меди цинком.

Для выполнения эксперимента понадобится следующее оборудование и реактивы: калориметр; постоянный ток известного напряжения (от 6 до 30 В); пробирка, вставляющаяся в калориметрический сосуд; молоток и стержень для разбивания пробирки; секундомер; цинковый порошок; 0,1 М раствор CuSO_4 .

Соберите и проверьте калориметр. Во внутренний калориметрический сосуд налейте 200 мл 0,1 М раствора CuSO_4 . В пробирку насыпьте 10 г цинковой пыли. Начинайте опыт с определения температурного хода калориметрической системы, для чего в течение 10 мин при непрерывном помешивании раствора записывайте каждую минуту показания термометра с точностью до сотых долей градуса. Затем, не прекращая перемешивания, ударом легкого молоточка по выступающему из пробирки с цинковой пылью стеклянному стержню разбейте пробирку. С этого момента начинается главный период опыта, и отсчеты температуры теперь проводите через каждые 30 с. После того как взаимодействие закончится, температурный ход в калориметре снова станет равномерным, и теперь достаточно записывать показания термометра еще в течение 5 мин.

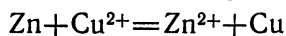
Сразу же определите тепловое значение калориметра, для чего через нагреватель пропускайте постоянный ток (наиболее удобен ток напряжением 24 В) в течение 5 мин и непрерывно через каждые 30 с записывайте показания термометра. После выключения тока показания термометра записывайте еще 5 мин.

Результаты температурных измерений изобразите графически. Вычислите тепловое значение калориметра и тепловой эффект процесса. По уравнению реакции, зная навеску цинка и концентрацию раствора меди, определите, какое из веществ было взято в избытке. Вычислите энтальпию процесса в расчете на 1 моль того вещества, которое полностью израсходовалось в процессе взаимодействия цинка и ионов меди. Эксперимент желательно повторить дважды и воспользоваться средним значением энтальпии процесса.

Опыт 2. Определение термодинамических характеристик процесса взаимодействия металлического цинка с ионами меди.

Для данного опыта необходимо иметь: милливольтметр (или рН-метр, работающий как милливольтметр); электроды (цинковая и медная пластинка с проводниками); термостат или сосуд с водой определенной температуры; термометр; 0,1 М раствор ZnSO_4 ; 0,1 М раствор CuSO_4 ; насыщенный раствор KCl .

Из таблицы электродных потенциалов выпишите стандартные потенциалы меди и цинка, вычислите э. д. с. реакций



и сделайте вывод о термодинамической возможности прохождения процесса.

Соберите медь-цинковый гальванический элемент, для чего в электродные сосуды налейте 0,1 М растворы сульфатов меди и цинка и опустите соответственно медную и цинковую пластинки. Металлические электроды соедините с клеммами милливольтметра (или рН-метра). Гальванический элемент замкните электролитическим мостиком, заполненным раствором хлорида калия.

Измерьте э. д. с. гальванического элемента при комнатной температуре (измерьте с точностью до 0,1° температуру растворов).

Опустите электродные сосуды в термостат или в сосуд с теплой водой и определите э. д. с. элемента при температуре, на 5° более высокой, чем в опыте 1. Проведите определение э. д. с. при двух еще более высоких температурах.

Вы получили четыре значения э.д.с. при четырех температурах. По формуле

$$\Delta G^\circ = -nEF,$$

где ΔG — изменение изобарного потенциала; n — число электронов, участвующих в процессе; E — э. д. с.; F — число Фарадея, можно вычислить изменение изобарного потенциала.

Если ΔG выразить в калориях, а э. д. с. — в вольтах, то, подставляя F , равное 96 487 Кл, и учитывая, что 1 Дж = 0,239 кал, получаем

$$\Delta G = -23060nE.$$

Рассчитайте ΔG процесса при температурах измерения э. д. с. Воспользовавшись формулой

$$\Delta G = RT \ln K = -4,576T \lg K,$$

рассчитайте константы равновесия при каждой температуре. Соберите результаты измерений и вычислений в таблицы. Постройте графики зависимостей э. д. с. ΔG и K от температуры. В каких координатах следует откладывать значения э. д. с., ΔG , K и температуры, чтобы получить линейные зависимости? Сделайте выводы о характере изменения э. д. с., ΔG и K процесса при увеличении температуры.

Теперь по формуле

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

считая, что в узком интервале температур ΔH и ΔS не изменяются, найдите вид линейных зависимостей ΔG от температуры в каждом из интервалов в 5°. Для этого составьте для каждого интервала температур T_1 — T_2 систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} \Delta G_1 = \Delta H - T_1 \Delta S \\ \Delta G_2 = \Delta H - T_2 \Delta S \end{cases}$$

и определите ΔH и ΔS .

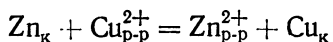
Составьте таблицу значений температурных интервалов и отвечающих им ΔH и ΔS .

Объясните знаки вычисленных значений ΔH и ΔS . Как изменятся ΔH и ΔS изученной реакции с повышением температуры?

Сравните изменение энтальпии реакции, полученное калориметрическим методом и методом э. д. с. Проанализируйте причины некоторых расхождений.

Интерполяцией определите ΔG , ΔH и ΔS процесса для стандартной температуры 298 К.

Из таблиц термодинамических характеристик выпишите стандартные энтальпии образования ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} и стандартные энтропии металлических цинка и меди и их ионов. По этим данным вычислите ΔH и ΔS реакции



и сравните ваши экспериментальные результаты с литературными.

Напишите отчет о всей проделанной работе. Определите, вычислив э. д. с., возможны ли реакции ионов Cu^{2+} с Al, Fe, Mg, Sn, Pb, I₂, Br₂. Точно так же, взяв любой из ионов Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , предскажите, с какими металлами возможно взаимодействие.

Посоветовавшись с преподавателем, поставьте заинтересовавший вас эксперимент.

Вопросы

1. Сравните электродные потенциалы в ряду Li—Na—K—Rb—Cs. В чем состоит причина полученного хода изменения электродных потенциалов?
2. Характер взаимодействия щелочных металлов с водой изменяется от спокойного у лития до взрывоопасного у цезия. Объясните все возможные причины этого явления.
3. Можно ли на основании электродвижущих сил гальванических элементов предсказать скорости прохождения в них реакций?

Задание 39

Физико-химический анализ

Физико-химический анализ изучает превращения химических веществ посредством физических и геометрических методов. Он определяет количественную зависимость между составом (или другими факторами: давлением, температурой) и физическими свойствами взаимодействующих веществ, на основании чего графически изображают зависимость свойства от состава системы. Полученные диаграммы «состав—свойство» позволяют судить о характере взаимодействия реагирующих компонентов изучаемой системы.

Физико-химический метод исследования впервые был предложен М. В. Ломоносовым. Д. И. Менделеев в своих исследованиях с растворами на основании диаграмм «состав—удельный вес» установил существование гидратов, не выделяя последних из раствора. Большой вклад в развитие физико-химического анализа внес выдающийся русский ученый Н. С. Курнаков — основоположник современного физико-химического анализа как самостоятельной дисциплины.

Большинство методов физико-химического анализа получили широ-

кое распространение не только при теоретических исследованиях, но и для практических применений в промышленности. Наиболее часто методы этого анализа применяются для изучения равновесных систем, образованных двумя веществами. При этом практически наиболее важна диаграмма «состав — температура плавления».

Область физико-химического анализа, посвященная изучению таких диаграмм, называется термическим анализом, а сами диаграммы носят название диаграмм состояния или диаграмм плавкости.

В настоящее время существуют две основные методики термического анализа: 1) визуально-политермический метод (для солевых прозрачных систем); 2) метод построения кривых «время — температура», применимый как для прозрачных, так и для непрозрачных систем.

В первой производится медленное охлаждение прозрачного расплава известной концентрации и отмечается температура, при которой появляются заметные на глаз первые кристаллы, а при нагревании твердого вещества отмечается температура, при которой исчезают кристаллы. Проводя серию опытов с различными концентрациями реагирующих веществ, получают данные для построения диаграммы плавкости, показывающие зависимости температуры начала кристаллизации от состава.

Метод кривых «время — температура» является наиболее ценным методом термического анализа, так как используется при любых температурах. Особенно широкое распространение получил этот метод в работах Курнакова, который разработал конструкцию регистрирующего пирометра с автоматической записью кривых нагревания и охлаждения изучаемой системы. В методе кривых «время — температура» используется то положение, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температуры расплава реагирующих веществ падают с постоянной скоростью. Появление кристаллов в расплаве и переход одной кристаллической модификации в другую сопровождаются выделением скрытой теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется. Таким образом, всякий излом на кривой охлаждения указывает на начало некоторого превращения.

Правило фаз. Равновесие в гетерогенных системах, в которых имеют место процессы перехода компонентов из одной фазы в другую, изучается с применением закона равновесия или правила фаз, установленного Гиббсом.

Фаза — это однородная часть системы, обладающая во всех своих частях одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами и отделенная от других фаз поверхностью раздела. Система, содержащая несколько фаз, называется гетерогенной.

Независимые составные части системы называются компонентами. Под числом компонентов подразумевают наименьшее число составных частей, достаточное для образования всех фаз равновесной системы.

Правило фаз устанавливает понятие о числе степеней свободы. Степень свободы — это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которые можно произвольно менять без изменения числа фаз в системе. К этим параметрам относятся температура, давление и концентрации веществ. Температуру и давление называют внешними факторами, а концентрации реагирующих веществ — внутренними.

Правило фаз Гиббса устанавливает математическую зависимость между числом степеней свободы s , числом компонентов k и числом фаз ϕ в данной равновесной системе

$$s = k + 2 - \phi;$$

число 2 указывает на возможность изменения в системе двух параметров — температуры и давления. Для конденсированных систем, у которых давление пара постоянное, это уравнение принимает следующий вид:

$$s = k + 1 - \phi.$$

В настоящей работе мы будем пользоваться последним уравнением.

Диаграммы состояния. Чтобы иметь представление о термическом анализе, рассмотрим три типичные диаграммы плавкости бинарных сплавов, которые построены на основании кривых охлаждения.

Пример I. Система, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии и нерастворимы в твердом. На рис. 125 пред-

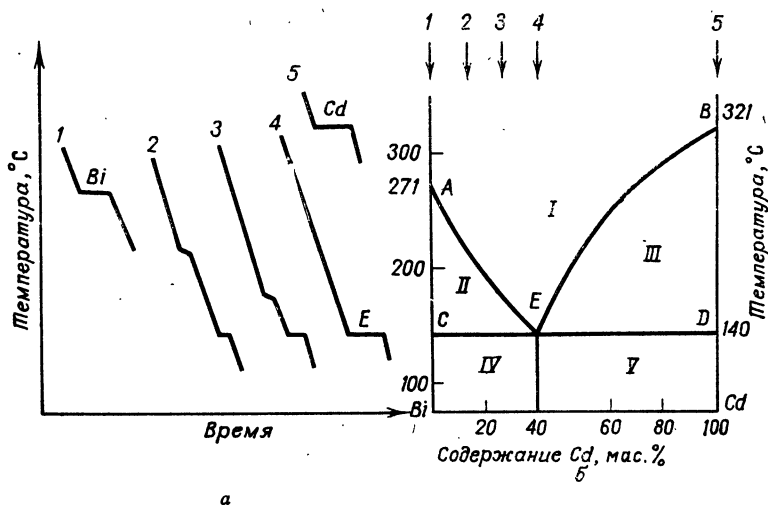


Рис. 125. Диаграмма плавкости системы Bi—Cd; а — кривые охлаждения; б — диаграмма состояния; I — жидкий расплав обоих веществ; II — кристаллы висмута + жидкий расплав обоих веществ; III — кристаллы кадмия + жидкий расплав обоих веществ; IV — твердый эвтектический состав с избытком кристаллов Bi; V — твердый эвтектический состав с избытком Cd

ставлены диаграмма плавкости и соответствующие кривые охлаждения системы висмут — кадмий. На оси абсцисс диаграммы указано процентное содержание металлов в сплаве; на оси ординат — температуры кристаллизации (или плавления). Точка А на диаграмме показывает температуру кристаллизации чистого висмута (271°C), точка В — температуру кристаллизации чистого кадмия (321°C).

Изменение температуры расплавляемых веществ со временем изображается на кривых охлаждения. Для чистых металлов эти кривые имеют вид 1 и 5. При кристаллизации выделяется скрытая теплота плавления, которая на некоторое время задерживает охлаждение.

Температура при этом остается постоянной до тех пор, пока вся жидкость не затвердеет. На кривых охлаждения 1 и 5 процесс кристаллизации чистого вещества изображается горизонтальным участком.

По мере прибавления кадмия к висмуту температура начала кристаллизации сплава понижается по сравнению с температурой кристаллизации чистого висмута (см. кривые 2 и 3) в соответствии с законом Рауля (висмут здесь является растворителем). Из сплава начинает кристаллизоваться чистый висмут, а остающаяся жидкая часть обогащается кадмием, и по мере выделения висмута температура его кристаллизации будет понижаться по линии AE вплоть до некоторой точки E , соответствующей температуре 140°C . В этой точке, называемой эвтектической, весь оставшийся расплав затвердевает как одно целое. Кривая охлаждения 4 дает горизонтальную площадку, так как сплав кристаллизуется, подобно индивидуальному веществу при постоянной температуре.

Если же к чистому кадмию добавлять висмут, то температура начала кристаллизации сплавов кадмия с висмутом будет тоже понижаться. В этом случае из расплава будут выделяться кристаллы кадмия по кривой BE , которая сходится с линией AE в эвтектической точке E . Кривые охлаждения этих сплавов будут аналогичны кривым 2, 3 и 4.

Все точки линий AE и BE определяют состав жидкой части сплава, насыщенного висмутом по кривой AE и кадмием — по BE . 140°C — эвтектическая температура, самая низкая температура кристаллизации сплавов висмута и кадмия; сплав, соответствующий этой температуре, насыщен одновременно относительно обоих компонентов. Этот сплав называется эвтектическим или просто эвтектикой. В данном случае эвтектика содержит 40% висмута и 60% кадмия.

При исследовании эвтектического сплава под микроскопом обнаруживается, что он состоит из мельчайших кристалликов висмута и кадмия, тесно между собой перемешанных. Сплавы висмута и кадмия иного состава содержат крупные кристаллы одного из металлов, вкрапленные в сплошную массу эвтектики.

Итак, все поле диаграммы Bi—Cd делится на 5 областей: область I выше линий AE и BE , называемых линиями ликвидуса¹, — это жидкая фаза, расплав обоих металлов; область II содержит кристаллы висмута + расплав обоих металлов; область III содержит кристаллы кадмия + расплав обоих металлов; области IV и V разделены прямой CD , соответствующей окончанию затвердевания и называемой линией солидуса². Область IV содержит эвтектику + кристаллы висмута и область V — эвтектику + кристаллы кадмия.

Рассмотрим диаграмму Bi—Cd с точки зрения правила фаз. В области I существует одна жидкая фаза; $\phi=1$; число компонентов $\kappa=2$. Отсюда число степеней свободы $s=2+1-1=2$. Система двухвариантна. Это означает, что здесь можно произвольно менять два параметра: и температуру и состав, сохраняя существование одной жидкой фазы.

При охлаждении жидкого висмута выше температуры его кристаллизации (кривая охлаждения 1) число степеней свободы равно едини-

¹ От лат. liquidus — «жидкий».

² От лат. solidus — «твердый».

це ($\kappa=1$, $\phi=1$), система моновариантна. В жидкой фазе висмут существует при произвольном изменении температуры.

При 271°C начинается кристаллизация висмута и при наличии двух фаз (жидкой и кристаллической) число степеней свободы $s=1+1-2=0$; система нонвариантна. Пока имеются две фазы, температура затвердевания висмута должна оставаться постоянной.

Когда кристаллизация закончена, т. е. когда исчезла жидкая фаза, снова появляется одна степень свободы $s=1+1-1=1$; происходит дальнейшее изменение температуры висмута.

Такие же рассуждения применимы и к охлаждению чистого кадмия (кривая 5). На линии AE при понижении температуры выпадают

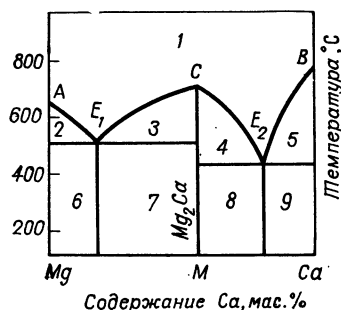


Рис. 126. Диаграмма плавкости системы $\text{Mg}-\text{Ca}$: 1 — жидкий расплав обоих ве-

ществ; 2 — кристаллы Mg + жидкий расплав обоих веществ; 3, 4 — кристаллы химического соединения Mg_2Ca + жидкий расплав обоих веществ; 5 — кристаллы Ca + жидкий расплав обоих веществ; 6 — твердый эвтектический состав Mg_2Ca и Mg с избытком Mg ; 7 — тот же эвтектический состав с избытком MgCa ; 8 — твердый эвтектический состав MgCa и Ca с избытком Mg_2Ca ; 9 — тот же эвтектический состав с избытком Ca

кристаллы Bi . Процесс кристаллизации висмута из расплава отличается от кристаллизации чистого металла тем, что происходит при непрерывном изменении температуры и состава расплава. Число фаз здесь равно 2 (кристаллы висмута + расплав). Поэтому $s=\kappa+1-\phi=2+1-2=1$, т. е., сохраняя две фазы, можно менять один параметр: либо температуру, либо состав. Такие же рассуждения можно применить и к рассмотрению линии BE .

В эвтектической точке E происходит одновременная кристаллизация и висмута и кадмия. Следовательно, во время кристаллизации одновременно существуют 3 фазы: две кристаллические и одна жидкая. Число степеней свободы $s=\kappa+1-\phi=2+1-3=0$. Система нонвариантна; пока здесь существуют три фазы, ни температура, ни состав не могут быть изменены произвольно, т. е. кристаллизация эвтектического сплава должна идти при постоянной температуре и постоянном составе.

Пример II. Система, компоненты которой образуют устойчивое химическое соединение. На рис. 126 изображена диаграмма плавкости системы магний — кальций — веществ, которые образуют химическое соединение Mg_2Ca . (Металлы могут образовать химические соединения, не согласующиеся с общепринятой валентностью элементов.)

Диаграмма $\text{Mg}-\text{Ca}$ состоит из двух диаграмм эвтектического типа. Первая диаграмма отвечает системе $\text{Mg}-\text{Mg}_2\text{Ca}$, вторая — системе $\text{Mg}_2\text{Ca}-\text{Ca}$. В первой системе образуется

эвтектика E_1 , во второй — эвтектика E_2 . Выдающийся максимум на кривой AE_1CE_2B — точка C — соответствует температуре плавления химического соединения Mg_2Ca , а точка M на оси абсцисс указывает состав этого химического соединения. Mg_2Ca при кристаллизации не отличается по своему поведению от чистых элементов и дает такую же кривую охлаждения с остановкой при температуре кристаллизации. По линии AE_1 при охлаждении сплава выделяется магний, по линии E_2B — кальций, а по линии E_1CE_2 — Mg_2Ca . В точке E_1 при затвердевании сплава образуется эвтектическая смесь, состоящая из Mg и

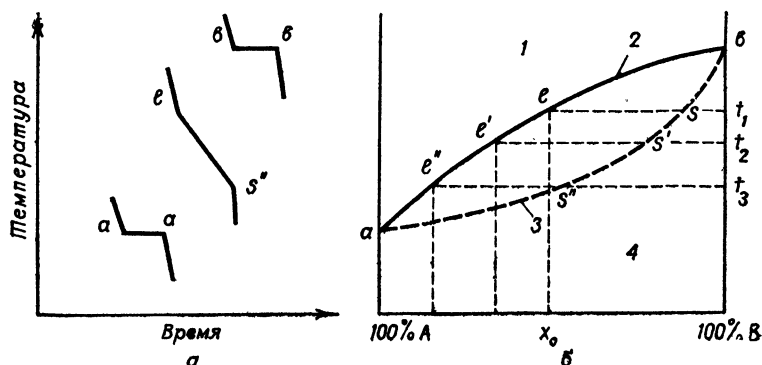


Рис. 127. Диаграмма плавкости изоморфной системы; a — кривые охлаждения; b — диаграмма состояния: 1 — жидкий расплав обоих веществ; 2 — кривая начала кристаллизации (линия ликвидуса); 3 — кривая затвердевания (линия солидуса); 4 — твердый раствор

Mg_2Ca . В точке E_2 образуется эвтектическая смесь, состоящая из Mg_2Ca и Ca . Применение правила фаз здесь аналогично первому примеру.

Пример III. Изоморфная система, диаграмма плавкости которой представлена на рис. 127. Компоненты этого типа неограниченно взаимно растворимы как в жидком расплавленном, так и в твердом состоянии. Это изоморфные смеси, компоненты которых имеют сходное строение атомов с близкими по величине атомными радиусами и с кристаллическими решетками одинакового или близкого строения. Поэтому при охлаждении оба вещества при любых соотношениях кристаллизуются совместно, образуя твердые растворы, которые называют также смешанными кристаллами. Точки a и b на рис. 127 соответствуют температурам кристаллизации чистых веществ; кривая 2 (линия ликвидуса) — началу кристаллизации смешанных кристаллов; кривая 3 (линия солидуса) — концу затвердевания (или началу плавления при нагревании). Выше линии 2 находится область жидкой фазы, ниже линии 3 — область твердой фазы, а между ними происходит разделение системы на 2 фазы: жидкую и кристаллическую.

Проследим характер затвердевания сплава, имеющего состав x_0 . При достижении точки l на кривой ликвидуса появляется первый кристалл, состав которого определяется точкой s на кривой солидуса. Это означает, что состав кристаллической фазы по сравнению с расплавом обогащен высокоплавким компонентом, а жидкость обогащается легкоплавким. Поэтому температура ее затвердевания понизится. При

температуре t_2 состав жидкой фазы l' , а твердой — s' . В момент окончания затвердевания состав жидкой фазы будет отвечать точке l'' , а твердой $s''=x_0$, после чего произойдет охлаждение образовавшегося твердого раствора.

Итак, при охлаждении сплава от t_1 до t_3 состав выделившихся кристаллов не одинаков; внутренняя их часть более богата высокоплавким компонентом B , а к границам кристаллы более богаты легкоплавким компонентом A .

Кривая охлаждения сплава, представленная на рис. 127, показывает, что скорость охлаждения в процессе кристаллизации вследствие выделения скрытой теплоты уменьшается. Минимальное число степеней свободы при кристаллизации здесь равно 1:

$$c = \kappa + 1 - \phi = 2 + 1 - 2 = 1.$$

В отличие от эвтектических сплавов кристаллизация изоморфных сплавов происходит при переменной температуре, так как непрерывно меняется состав расплава.

Экспериментальная часть

В настоящем задании для изучения диаграмм плавкости предлагаются три двухкомпонентные солевые системы, в которых протекают различные физико-химические процессы.

Каждому студенту предлагается изучить при помощи визуально-политермического метода одну из следующих диаграмм плавкости:

- 1) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — NaNO_3 (образование эвтектики),
- 2) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — KNO_3 (образование химического соединения),
- 3) NaNO_3 — KNO_3 (образование твердых растворов).

Кроме того, студенты проводят калибровку применяемых ими термодпар.

Схема установки и методика работы визуально-политермическим методом. Опыты при исследовании диаграмм плавкости проводят на установке, изображенной на рис. 128. В целях более равномерного притока тепла к исследуемому веществу, во избежание местных перегревов, а также влияния конвекционных потоков воздуха в печи фарфоровый тигель с веществом помещается в металлический блок с одним высверленным углублением. При таких условиях исследуемое вещество со всех сторон равномерно окружено металлом с хорошей теплопроводностью.

Термопары, предназначенные для измерения температуры, изготавливают из двух разнородных проволок, два конца которых спаяны друг с другом. Этот так называемый горячий спай помещается в исследуемые вещества. Два других конца проволок спаяны с медными проводами, которые помещаются в сосуд Дьюара с тающим льдом (это холодные спай термопары). Отводящие провода от холодных спаев присоединяются к низкоомному потенциометру постоянного тока или к милливольtmетру. При нагревании горячего спаи термопары в ней возникает термоэлектродвижущая сила (т. э. д. с.). Величина ее зависит от природы контактирующих проволок и от разности температур горячего и холодного спаев.

Для изготовления термопар чаще всего применяют чистые металлы и различные специальные сплавы. В СССР обычно применяют термопары, характеристика которых приведена в табл. 32.

Кроме перечисленных имеется много и других термопар. Например, иридий-иридиевородиевую термопару можно применять для измерения температур до 2000°C. Термопары также пригодны и для измерения низких температур, как указано в табл. 32. Медь-константановую тер-

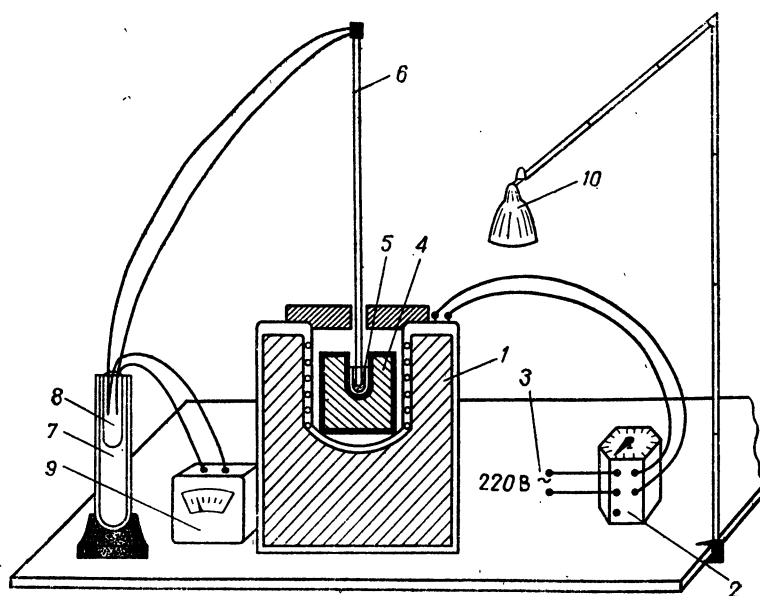


Рис. 128. Установка для визуально-политермического метода: 1—электрическая печь; 2 — лабораторный автоматический трансформатор (латр), употребляемый для равномерного нагрева печи; 3 — щиток для включения печи в сеть (через латр); 4 — металлический блок; 5 — фарфоровый тигель; 6 — термопара; 7 — сосуд Дьюара; 8 — пробирка с вазелиновым маслом для холодных спаев термопары; 9 — милливольтметр; 10 — осветитель (яркая электрическая лампа)

мопару можно применять для измерения температуры до -185°C . В настоящих опытах используйте термопару нихром — константан.

Градуировка термопар. Взятые термопары в цепи с милливольтметром должны быть предварительно отградуированы по известным точкам плавления чистых веществ.

Таблица 32

Наиболее употребительные термопары

Термопары	Температурный интервал применения, $^{\circ}\text{C}$
Платина — платинородий (90%Pt + 10%Ph)	+250—1450
Хромель — алюмель	—200—1200
Медь — константан	—185—500
Железо — константан	—200—750
Серебро — константан	0—600
Нихром — константан	0—600

Практически градуировку термопар проводите следующим образом. В отверстие металлического блока поместите фарфоровый тигелек с химически чистым оловом. В середине тигелька поместите колпачок из керамики, предназначенный для горячего спая термопары. Во избежание окисления металла поверхность его засыпьте угольным порошком.

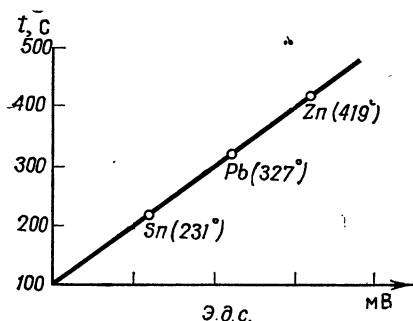


Рис. 129. Примерная калибровочная кривая

Холодный спай термопары поместите в сосуд Дьюара с мелко истолченным льдом. После этого включите печь, регулируя нагрев автотрансформатором. Нагрейте металл немного выше температуры плавления, после чего печь выключите, и через каждые 30 с записывайте показания милливольтметра (отсчеты времени проводите по секундомеру). Остановка стрелки милливольтметра, вызванная появлением скрытой теплоты при охлаждении металла, указывает на начало его кристаллизации.

Соблюдая аналогичную последовательность эксперимента, проведите записи кривых охлаждения химически чистых свинца и цинка и постройте для взятой вами термопары калибровочную кривую по образцу рис. 129. На оси абсцисс отмечайте э. д. с. в милливольтмах, а на оси ординат — температуры плавления металлов в градусах Цельсия: олова 231,9°, свинца 327,3° и цинка 419°.

Таблица 33

№ опыта	Состав загружаемой смеси, мас. %	Масса компонентов	Температура начала кристаллизации сплава, °C
1	60 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 40 NaNO_3		
2	53 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 47 NaNO_3		
3	45 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 54 NaNO_3		
4	15 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 85 NaNO_3		
5	100 NaNO_3		

Изучение диаграммы плавкости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — NaNO_3 (образование эвтектики). Приготовьте 5 навесок по 2 г солей указанных ниже составов и запишите по следующей форме массы компонентов в 3-й графе табл. 33. В 4-й графе запишите измеренные вами температуры начала кристаллизации.

Приготовленные навески исходных компонентов поместите в 5 фарфоровых тиглей, которые последовательно вместе с металлическим блоком ставьте в электрическую печь. В смесь солей опустите горячий спай термопары. Холодный спай поместите в сосуд Дьюара, наполненный тающим льдом. Доведя до плавления реакцию смесь, быстро выключите печь и наблюдайте за выпадением первых кристаллов в расп-

лаве. Опыт проводите в защитных очках при ярком освещении электрической лампой реакционного тигля. Запишите показания милливольтметра при появлении первых кристаллов в расплаве, а соответственно по калибровочной кривой — температуру.

Начертите диаграмму состояния, используя результаты своих опытов с пятью составами, указанными выше. На оси абсцисс отметьте состав, а на оси ординат — температуру начала кристаллизации.

Рассмотрите диаграмму плавкости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NaNO}_3$ с точки зрения фазового равновесия.

Изучение диаграммы плавкости системы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{—KNO}_3$ (образование химического соединения). Приготовьте 5 навесок по 2 г солей указанных ниже составов и запишите по следующей форме массы компонентов в 3-й графе табл. 34. В 4-й графе запишите измеренные вами температуры начала кристаллизации. Техника проведения опыта та же,

Таблица 34

№ опыта	Состав загружаемой смеси, мас. %	Масса компонентов	Температура начала кристаллизации, °C
1	75 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 25 KNO_3		
2	63,5 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 36,5 KNO_3		
3	50 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 50 KNO_3		
4	40 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 60 KNO_3		
5	15 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 75 KNO_3		

Таблица 35

№ опыта	Состав загружаемой смеси, мас. %	Масса компонентов	Температура начала кристаллизации, °C
1	100 NaNO_3		
2	75 NaNO_3 26 KNO_3		
3	45 NaNO_3 55 KNO_3		
4	15 NaNO_3 85 KNO_3		
5	100 KNO_3		

что при исследовании системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NaNO}_3$. Начертите диаграмму состояния, используя результаты проведенных опытов. По уравнению Гиббса рассчитайте число степеней свободы для каждого участка полученной вами диаграммы.

Диаграмма плавкости системы $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ (образование твердых растворов). Для проведения опытов приготовьте 5 навесок по 2 г

исходных компонентов указанных ниже составов. Вес компонентов запишите по следующей форме в 3-й графе табл. 35. В 4-й графе запишите измеренные вами температуры начала кристаллизации.

Техника эксперимента та же, что и при исследовании диаграмм плавкости систем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NaNO}_3$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{—KNO}_3$. Начертите диаграмму состояния, используя результаты проведенных опытов, и рассмотрите ее с точки зрения правила фаз.

Вопросы и задачи

1. Вычертите диаграмму плавкости системы $\text{CaF}_2\text{—NaF}$ по данным:

CaF_2 (%)	100	70	50	33	20	10	
NaF (%)	0	30	50	67	80	90	100
Температуры (°C)							
начала кристаллизации	1360	1090	950	810	880	935	900
конца кристаллизации		810	810		810	810	

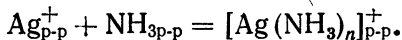
2. Сколько фаз, компонентов и степеней свободы имеет система Bi—Cd , когда в равновесии находятся:

- кристаллы кадмия + расплав;
- кристаллы кадмия и висмута + расплав?

Задание 40

Определение координационного числа иона серебра титрованием

При приливании к раствору нитрата серебра достаточного количества раствора аммиака концентрация свободных ионов серебра в растворе чрезвычайно сильно уменьшается в связи с образованием аммиачного комплекса серебра:



В настоящей работе предлагается определить состав этого комплексного иона, т. е. координационное число серебра.

Для выполнения лабораторной работы необходимо знание произведения растворимости и константы нестойкости комплексного иона и умение по ним вычислять концентрации ионов.

В работе понадобятся следующее оборудование и реактивы: плоскодонные колбы для титрования на 200 мл — 4 шт.; пипетка на 20 мл; бюретка; раствор аммиака 2 М; раствор AgNO_3 0,010 М; раствор KBr 0,010 М.

В каждую из четырех плоскодонных колб налейте по 20 мл 0,010 М раствора AgNO_3 и прибавьте в первую колбу 10 мл 2 М раствора аммиака, во вторую — 15 мл, в третью — 20 и в четвертую — 30 мл того же раствора. Затем в каждую колбу добавьте дистиллированной воды в таком количестве, чтобы объем каждого раствора составлял 95 мл.

В бюретку налейте 0,010 М раствор KBr и определите титрованием объем раствора KBr , прилитый в каждую из колб, достаточный для образования не исчезающего, но очень слабо взвешенного в растворе осадка бромида серебра.

Повторите еще раз все четыре опыта, но теперь добавьте в каждую колбу дистиллированной воды в таком количестве, чтобы после

титрования суммарный объем раствора был как можно более близок к 100 мл.

Предполагая, что суммарный объем раствора после титрования равен 100 мл и что количество образовавшегося осадка AgBr крайне мало, рассчитайте концентрации аммиака и бромид-ионов в каждом из растворов.

Отложите на графике концентрацию бромид-ионов относительно концентрации аммиака. Предложите любые функции от этих концентраций, чтобы в результате получилась линейная зависимость. Если вам удастся подобрать такие функции, попытайтесь найти вид уравнения зависимости концентрации бромид-ионов от концентрации аммиака.

При прибавлении ионов Br^- к раствору, содержащему ионы серебра в избытке аммиака, первые следы осадка AgBr образуются в тот момент, когда произведение концентраций ионов серебра и брома достигает величины произведения растворимости:

$$\text{AgBr}_K = \text{Ag}_{\text{p-p}}^+ + \text{Br}_{\text{p-p}}^-$$

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-].$$

Концентрация ионов брома известна по результатам титрования, концентрация ионов серебра определяется константой нестойкости комплексного иона, состав которого требуется определить:

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+ = \text{Ag}^+ + n \text{NH}_3,$$

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^n}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]}$$

Подставляя в выражение константы нестойкости концентрацию ионов серебра из произведения растворимости

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ПР}}{[\text{Br}^-]},$$

находим вид зависимости концентрации ионов брома от концентрации ионов аммиака в момент образования осадка AgBr :

$$K = \frac{\text{ПР} \cdot [\text{NH}_3]^n}{[\text{Br}^-] [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]}$$

откуда

$$[\text{Br}^-] = \frac{\text{ПР} \cdot [\text{NH}_3]^n}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] \cdot K}$$

Прологарифмируем полученное выражение:

$$\lg [\text{Br}^-] = n \lg [\text{NH}_3] + \lg \frac{\text{ПР}}{K \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]}$$

В последний член полученного уравнения входят постоянные величины: произведение растворимости, константа нестойкости и концентрация комплексного иона (она постоянна, так как к одному и тому же количеству нитрата серебра прибавляется избыток раствора аммиака). Обозначим последний член уравнения через A . Тогда

$$\lg [\text{Br}^-] = n \lg [\text{NH}_3] + A.$$

Так как для каждого опыта концентрации ионов Br^- и аммиака известны, то получено линейное уравнение, в котором A и n — постоянные коэффициенты. Для их нахождения достаточно построить систему из двух уравнений с известными концентрациями Br^- и NH_3 .

Предположим, что в первом опыте на титрование пошло некоторое количество бромида калия и после расчета были найдены концентрации бромид-ионов и аммиака соответственно: $[\text{Br}^-]_1$ и $[\text{NH}_3]_1$. Пусть во втором опыте аналогично были получены $[\text{Br}^-]_2$ и $[\text{NH}_3]_2$. Решаем систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned}\lg[\text{Br}^-]_1 &= n \lg[\text{NH}_3]_1 + A \\ \lg[\text{Br}^-]_2 &= n \lg[\text{NH}_3]_2 + A,\end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned}A &= \lg[\text{Br}^-]_1 - n \lg[\text{NH}_3]_1, \\ \lg[\text{Br}^-]_2 &= n \lg[\text{NH}_3]_2 + \lg[\text{Br}^-]_1 - n \lg[\text{NH}_3]_1, \\ \lg[\text{Br}^-]_2 - \lg[\text{Br}^-]_1 &= n \lg[\text{NH}_3]_2 - n \lg[\text{NH}_3]_1, \\ \lg \frac{[\text{Br}^-]_2}{[\text{Br}^-]_1} &= n \lg \frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_3]_1},\end{aligned}$$

наконец,

$$n = \frac{\lg \frac{[\text{Br}^-]_2}{[\text{Br}^-]_1}}{\lg \frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_3]_1}}.$$

Так как во всех опытах конечный объем раствора был постоянным (100 мл), то вместо концентраций можно пользоваться непосредственно объемами растворов аммиака и бромида калия.

Объедините попарно результаты всех четырех опытов и, решив систему уравнений, вычислите координационное число серебра в комплексе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$. Вычислите среднее значение n . Каковы причины отклонения значения n от целого числа?

Постройте график зависимости $\lg V_{\text{Br}^-}$ от $\lg V_{\text{NH}_3}$, и по наклону полученной прямой определите n .

Из справочных таблиц выпишите произведение растворимости галогенидов серебра. Как изменяется растворимость галогенидов серебра при переходе от фтора к йоду? Можно ли подобным способом определять координационное число серебра, осаждая его в виде других галогенидов? Проверьте выводы, используя вместо раствора KBr другие галогениды калия, при необходимости изменив концентрации или объемы растворов.

Напишите отчет о проделанном эксперименте.

Вопросы

1. Проанализируйте границы применимости описанного эксперимента. Обратите внимание, что в расчет n не входят численные значения произведения растворимости и константы нестойкости.

2. Можно ли описанным способом изучать очень устойчивые и очень слабые комплексы? Пригоден ли этот способ в случае, если осаждают крайне плохо растворимые, или, наоборот, умеренно растворимые вещества?

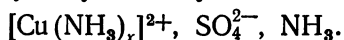
3. Как следует видоизменить эксперимент, чтобы получить сведения о координационном числе меди в аммиачном комплексе?

Задание 41

Определение координационного числа комплексообразователя криоскопическим методом

Одним из многих методов определения координационного числа комплексного иона является криоскопический метод. В основу его положена зависимость понижения температуры замерзания раствора от концентрации растворенного комплексного соединения.

В данной работе предлагается определить координационное число меди в комплексном ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$. Водный раствор соли комплекса получается растворением CuSO_4 в избытке аммиака. В образующемся растворе присутствуют следующие частицы:



Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ очень мала ($K=2 \cdot 10^{-13}$), поэтому ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ в растворе практически не распадается.

Если суммарная моляльная концентрация всех частиц в водном растворе комплексной соли равна C_m , то понижение температуры замерзания раствора комплексной соли по сравнению с чистым растворителем будет равно

$$\Delta t = K \cdot C_m,$$

где K — криоскопическая постоянная ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$).

Эксперимент состоит из двух частей: измерение понижения температуры замерзания раствора комплексной соли и аналитическое определение титрованием концентрации ионов меди и аммиака в растворе.

Для выполнения эксперимента необходимы следующее оборудование и реактивы: прибор для определения понижения температуры замерзания водных растворов; бюретка для титрования — 2 шт.; пипетка на 15 мл; пипетка на 10 мл; колба для титрования на 100 мл; снег или лед; поваренная соль; раствор 0,6 М CuSO_4 в 5 М растворе аммиака; раствор HCl 0,1 М; раствор NaOH 0,1 М; раствор метилоранжа; 20%-ный раствор KI ; раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 М; раствор крахмала.

Ознакомьтесь с прибором для определения понижения температуры замерзания водных растворов (см. задание 8).

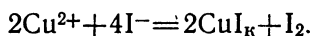
Соберите прибор. Приготовьте охлаждательную смесь и измерьте ее температуру, которая должна быть $-3 \div -5^\circ\text{C}$. Определите температуру замерзания чистой воды. Повторите опыт еще два раза. Из-за неточности термометра температура замерзания воды может не совпадать с нулевым делением шкалы термометра. В последующих определениях температур замерзания следует все отсчеты производить от экспериментально найденной по шкале данного термометра температуры замерзания воды, принимая ее равной нулю.

Налейте во внутреннюю пробирку 5—10 мл концентрированного раствора комплексной соли (0,6 М CuSO_4 в 5 М NH_3) и определите температуру начала замерзания раствора (температуру появления первых кристаллов льда). Повторите опыт еще два раза и возьмите среднее значение.

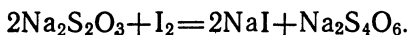
Далее определите концентрации меди и аммиака в растворе. В коническую колбу на 100 мл налейте ровно 25 мл 0,10 М раствора HCl. Взвесьте колбу. Возьмите пипеткой 10 мл того же раствора, который исследовался криоскопическим методом, и вылейте его в колбу с раствором HCl. Взвесьте колбу и определите массу 10 мл раствора комплексной соли. Взвешивания можно не производить, если определить плотность раствора при помощи пикнометра.

При сливании растворов аммиак нейтрализуется кислотой. Избыток непрореагировавшей с аммиаком кислоты определяется титрованием 0,1 М раствором гидроксида натрия с метилоранжем в качестве индикатора. Разность между исходным количеством кислоты и оттитрованного ее избытком равна общей концентрации аммиака в анализируемом растворе.

В образовавшемся после нейтрализации слабокислом растворе концентрация меди определяется следующим образом. К оставшемуся раствору добавьте 10 мл 20%-ного раствора йодида калия. При этом протекает реакция



Выделившийся йод оттитруйте 0,1 н. раствором тиосульфата натрия с раствором крахмала в качестве индикатора (до исчезновения синей окраски). Реакция протекает по уравнению



По количеству прореагировавшего тиосульфата натрия и образовавшегося по предыдущему уравнению йода рассчитывается содержание меди в растворе.

Будем считать, что вся медь в растворе находится в виде комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$. Тогда молярная концентрация всех присутствующих в растворе частиц будет равна

$$C_m = C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}} + C_{\text{NH}_3, \text{своб}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{NH}_3, \text{своб}}$ — концентрация не связанного в комплекс аммиака.

Молярная концентрация свободного аммиака $C_{\text{NH}_3, \text{своб}}$ есть разность между общей концентрацией аммиака ($C_{\text{NH}_3, \text{своб}}$) в растворе и концентрацией аммиака, связанного в комплекс:

$$C_{\text{NH}_3, \text{своб}} = C_{\text{NH}_3, \text{общ}} - C_{\text{NH}_3, \text{компл}}. \quad (2)$$

Количество связанного в комплекс аммиака должно быть, согласно формуле комплекса, в x раз больше количества иона меди Cu^{2+} :

$$C_{\text{NH}_3, \text{компл}} = x \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (3)$$

Таким образом,

$$C_{\text{NH}_3, \text{своб}} = C_{\text{NH}_3, \text{общ}} - x \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (4)$$

Так как ион меди в растворе находится в виде комплексного иона, то концентрации ионов Cu^{2+} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ и SO_4^{2-} должны быть равны между собой:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}} = C_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (5)$$

В результате получаем уравнение

$$\Delta t = K(2C_{\text{Cu}^{2+}} + C_{\text{NH}_3, \text{общ}} - x \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}), \quad (6)$$

откуда

$$x = 2 + \frac{C_{\text{NH}_3, \text{общ}} - \Delta t/K}{C_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (7)$$

Это уравнение позволяет рассчитать X , если известны общая концентрация аммиака в растворе, концентрация ионов меди и понижение температуры замерзания раствора данной концентрации.

Для расчета моляльной концентрации C_m в уравнении (1) необходимо знание массы растворителя в исследуемом образце. Она находится как разность между массой всего образца (масса содержимого колбочки после приливания в нее раствора комплексной соли) и суммой масс сульфата меди и аммиака. Рассчитайте моляльные концентрации аммиака $C_{\text{NH}_3, \text{общ}}$ и меди $C_{\text{Cu}^{2+}}$ и по формуле (7) вычислите координационное число меди X в комплексе $[C_x(\text{NH}_3)_x]^{2+}$.

Все необходимые экспериментальные данные и результаты расчетов соберите в таблицу (форму таблицы предложите сами).

Можно ли описанным методом определить координационные числа серебра или цинка в аммиачных комплексах? Как должна быть изменена методика эксперимента в случае, если имеют дело с другими координационными числами и более высокими или более низкими значениями констант нестойкости? Определите координационное число какого-либо другого иона в аммиачном комплексе.

Напишите отчет о проделанной работе.

Вопросы

1. Необходимо ли точное знание состава и концентраций всех присутствующих в растворе частиц при определении координационного числа криоскопическим методом?
2. Каковы ограничения в использовании описанного метода?
3. Какие другие методы определения координационных чисел вы знаете?

Задание 42

Изучение катионов методом бумажной хроматографии

Отрежьте полоску фильтровальной бумаги длиной 15 см и шириной 2 см. На расстоянии 2—3 см от конца поставьте на отрезанной полоске маленькое пятно чернил (или смеси чернил разных цветов). Возьмите пробирку длиной 15 см. Налейте в нее 1—2 мл воды, обратив внимание на то, чтобы капли воды не попали на стенки. Опустите в пробирку полоску бумаги так, чтобы помеченный конец был погружен в воду, а чернильное пятно было выше поверхности воды на 1 см. Закройте пробирку пробкой и поставьте в штатив. Наблюдайте происходящее.

В проделанном опыте вы обнаружите, что произойдет разделение смеси вдоль бумажной полоски на ряд веществ, различающихся по цвету. Полученное изображение на бумаге называется хроматограммой, а сам метод подобного разделения смесей носит название хроматографического анализа.

Хроматографический метод анализа в настоящее время — один из тончайших способов разделения смесей веществ или ионов. В основе его лежат физико-химические процессы распределения, диффузии, адсорбции и ионного обмена.

Процессы, которые протекают на бумаге при хроматографировании, можно представить следующим образом. При соприкосновении с фильтровальной бумагой растворитель (в нашем опыте это была вода) под действием капиллярных сил просачивается вдоль полоски бумаги. Как только растворитель, или, как говорят, подвижная фаза, доходит до места, на которое была нанесена исследуемая смесь, начинается процесс распределения молекул или ионов компонентов смеси между подвижной фазой и неподвижной; последней является целлюлоза бумаги, пропитанная растворителем. Если скорость движения подвижной фазы невелика, то отношение концентраций любого компонента разделяемой смеси в подвижной и неподвижной фазах будет приближаться к равновесному распределению, которое характеризуется определенным коэффициентом распределения.

Вследствие того что к пятну непрерывно поступают новые порции растворителя, молекулы, захваченные неподвижной фазой, переходят в подвижную фазу, при этом соблюдается постоянство коэффициента распределения. Коэффициент распределения есть константа равновесия процесса

$$\left(\begin{array}{c} \text{компонент в жидкой} \\ \text{подвижной фазе} \end{array} \right) \rightleftharpoons \left(\begin{array}{c} \text{компонент в} \\ \text{неподвижной фазе} \end{array} \right)$$

$$K = \frac{[\text{компонент в неподвижной фазе}]}{[\text{компонент в жидкой фазе}]} \quad (1)$$

K не зависит от концентраций веществ в этих двух фазах, и для сохранения ее постоянной компонент, находящийся в неподвижной фазе, непрерывно переходит в поступающую по капиллярам бумаги подвижную фазу и уносится ею вдоль полоски бумаги. При этом если в жидкой фазе концентрация компонента становится больше равновесной, то происходит переход его в неподвижную фазу; если же в жидкой подвижной фазе концентрация компонента меньше равновесной, то он переходит из неподвижной фазы в подвижную.

Молекулы или ионы, попадающие в подвижную фазу, переносятся к соседнему месту неподвижной фазы. Однако здесь концентрация вещества уже не будет равновесной по отношению к концентрации этого вещества в подвижной фазе. Поэтому снова происходит переход вещества из одной фазы в другую, и на новом месте устанавливается равновесие (1), характеризующееся тем же коэффициентом распределения. Часть молекул (ионов), которая осталась в подвижной фазе, переносится дальше по ходу продвижения фронта растворителя. Таким способом пятно движется вдоль листа бумаги в направлении потока подвижной фазы.

Константа равновесия процесса (1), т. е. коэффициент распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами, зависит от характера взаимодействия изучаемого вещества с целлюлозой бумаги и применяемым растворителем. Чем прочнее силы взаимодействия молекулы или иона изучаемого вещества с целлюлозой бумаги, тем меньшее количество будет переходить в подвижную фазу и тем медленнее будет это вещество продвигаться вслед за фронтом растворите-

ля. Наоборот, чем слабее силы взаимодействия вещества с целлюлозой бумаги, тем больше концентрация этого вещества в подвижной жидкой фазе и тем быстрее пятно с этим веществом будет перемещаться за растворителем.

Если пятно состоит из смеси различных веществ, то адсорбируемые вещества, крепче удерживаемые целлюлозой бумаги, будут продвигаться медленнее по сравнению с веществами, слабее удерживаемыми бумагой, и в результате произойдет разделение пятна на ряд пятен, движущихся в одном направлении за фронтом растворителя, но с различными скоростями. Чем сильнее различаются между собой коэффициенты распределения веществ, тем скорее произойдет разделение пятна на ряд пятен. Чем дольше проводится хроматографическое разделение смеси вещества, тем большее количество компонентов с близкими коэффициентами распределения удастся обнаружить в неизвестной смеси.

Сущность хроматографического анализа заключается в следующем. Если требуется обнаружить в сложной смеси веществ присутствие какого-либо определенного компонента, то предварительно изучают поведение одного этого компонента на хроматографической бумаге, а для этого на листок хроматографической бумаги наносят пятно, содержащее только один этот компонент. Далее конец полоски опускают в растворитель и наблюдают за движением пятна вдоль полоски бумаги. Когда растворитель поднимется к верхнему концу бумаги, на ней отмечают положения фронта растворителя и пятна.

На рис. 130 представлен пример подобного рода хроматограммы. Термины, применяющиеся в хроматографическом анализе, легко понять при внимательном его изучении. При строгом соблюдении постоянными условий опыта (температура, состав растворителя, парциальное давление паров растворителя, тип и качество хроматографической бумаги) относительная скорость передвижения пятна R будет зависеть от природы изучаемого вещества.

Величина R определяется из соотношения

$$R = \frac{\text{расстояние, пройденное пятном}}{\text{расстояние, пройденное растворителем}} = \frac{l_n}{l_p}. \quad (2)$$

Чем больше R , тем сильнее смещено равновесие (I) влево (в сторону жидкой подвижной фазы) и тем слабее взаимодействие рассматриваемого вещества с целлюлозой бумаги. Так как различные вещества обладают различной степенью взаимодействия с бумагой, то и значения R для них будут различны и каждому изучаемому веществу будет соответствовать свое строго определенное значение R .

Описанный способ хроматографического анализа возможен, если пятно имеет окраску. Если же вещество бесцветно, то невидимое пят-

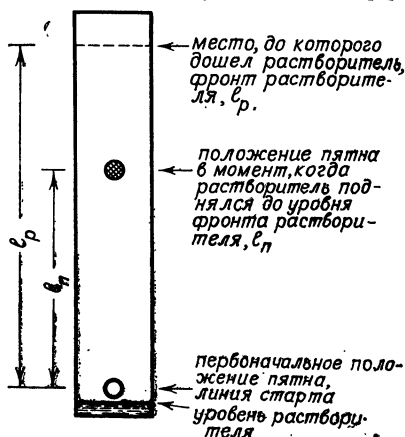


Рис. 130. Перемещение пятна вдоль хроматографической бумаги

но следует проявить, т. е. полоску бумаги обрабатывать реактивами, дающими с веществом того или другого пятна окрашенные соединения. Обычно для анализа катионов или анионов применяют реактивы, используемые в качественном анализе. Чувствительность реактива должна быть достаточной, чтобы обнаружить малое количество вещества, содержащегося в пятне.

Экспериментальная часть

Прибор для получения так называемых «восходящих» хроматограмм (рис. 131) представляет собой сосуд 1 высотой 30—35 см и диаметром 10—12 см, закрывающийся крышкой 2, к которой подвешивается лист хроматографической бумаги 3. На дно сосуда наливается растворитель 4. Измерьте линейкой внутренний диаметр сосуда и рас-

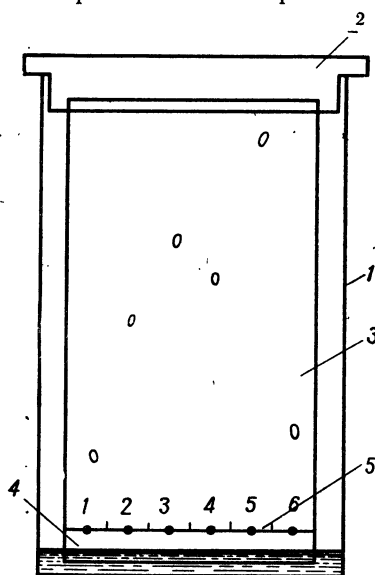


Рис. 131. Хроматограмма смеси веществ

стояние от крышки до дна. Вырежьте лист хроматографической бумаги шириной на 1 см меньше диаметра сосуда и длиной на 2 см больше, чем расстояние от крышки до дна. На расстоянии 1 см от нижнего края листа бумаги проведите мягким графитовым карандашом прямую линию 5, которая будет линией старта. Разделите стартовую линию на 6 примерно равных отрезков, отметьте крестиками графитовым карандашом середины этих отрезков и пронумеруйте крестики.

В данной работе предлагается изучать поведение шести катионов: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} . Тонкой стеклянной палочкой нанесите очень маленькие капли раствора каждого катиона на центры крестиков и дайте просохнуть. Запишите в тетради номера крестиков, соответствующие нанесенным катионам.

В сосуд налейте растворитель (87% по объему ацетона; 8% HCl

$d = 1,19 \text{ г/см}^3$; 5% H_2O), чтобы слой его покрывал дно сосуда не более чем на 3—4 мм. Укрепите лист бумаги с нанесенными на нем пятнами катионов к крышке хроматографического сосуда. Закройте сосуд крышкой, обращая особое внимание на то, чтобы нижний край листа коснулся растворителя одновременно по всей своей ширине. Оставьте прибор на некоторое время, пока фронт растворителя не поднимется до крышки сосуда (на это потребуется 15—25 мин).

Тем временем приготовьте тем же способом вторую хроматографическую камеру и на стартовую линию нанесите несколько (5—6) пятен неизвестного раствора, полученного у преподавателя, и тем же растворителем проведите хроматографическое разделение неизвестной смеси.

Как только в первой хроматографической камере фронт растворителя поднимется к верхней части бумаги, снимите крышку, освободите бумагу и отметьте карандашом положение фронта растворителя. Вме-

сто карандаша можно пользоваться иглой, делая проколы. На несколько секунд опустите бумагу в кювету с раствором сульфида аммония. Отметьте карандашом положение пятна каждого катиона. Запишите цвет каждого пятна и составьте уравнения реакций, происходящих при обработке сульфидом аммония. Отметьте, какие катионы не проявились при обработке сульфидом аммония?

Часть хроматограммы, относящуюся к иону алюминия, смочите при помощи кисточки раствором ализарина. Что наблюдается? Часть хроматограммы цинка обработайте раствором дитизона (в четыреххлористом углеводе). Отметьте положение и цвет пятен катионов.

После просушки хроматограммы измерьте при помощи миллиметровой линейки длину фронта растворителя l_p , расстояние центра каждого пятна от стартовой линии l_n . Если пятно дает «хвост» или получилось очень большим, то положение центра пятна определить затруднительно. В этом случае измеряйте расстояние до верхнего края пятна. Вычислите относительную скорость передвижения пятна каждого катиона

$$R = \frac{l_n}{l_p}$$

и составьте таблицу из полученных результатов.

Сделайте выводы об относительной силе взаимодействия каждого катиона с целлюлозой бумаги и о степени смещения равновесия (1) для каждого катиона.

Когда фронт растворителя во второй хроматографической камере достигнет верхней части бумаги (опыт может быть прерван, даже если фронт растворителя находится ниже), выньте из сосуда бумагу и быстро отметьте карандашом положение фронта растворителя. Опустите бумагу на несколько секунд в кювету с раствором сульфида аммония. Отметьте положение проявившихся капель. Затем части хроматограммы, относящиеся к отдельным пятнам, обработайте кисточкой: одну — раствором ализарина, другую — раствором дитизона. Если появились новые пятна, то отметьте их положение карандашом или проколом иглой. Высушите хроматограмму. Миллиметровой линейкой измерьте расстояние l_p и расстояние l_n для каждого пятна. Вычислите относительные скорости передвижения R для всех пятен неизвестных катионов.

Сравните полученные значения с результатами предыдущего опыта. Сделайте вывод о катионном составе неизвестной смеси. Высушенные хроматограммы вклейте в ваш рабочий журнал. Сообщите ответ преподавателю.

Вопросы и задачи

1. Опишите процессы, протекающие на бумаге при хроматографировании смеси растворенных веществ.
2. Какие факторы влияют на коэффициент распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами?
3. Как вычисляется относительная скорость передвижения пятна?
4. В одном из опытов по изучению разделения катионов кобальта, никеля и цинка было обнаружено: когда фронт растворителя прошел 20 см от линии старта, пятна кобальта, никеля и цинка находились на расстояниях 10,2; 0,6 и 16,4 см от линии старта соответственно.
- а. Нарисуйте хроматограмму, полученную в этом опыте.
- б. Вычислите относительные скорости передвижения катионов и из полученных данных составьте таблицу.

в. Расположите катионы в порядке возрастания силы их взаимодействия с целлюлозой бумаги.

г. Сделайте выводы о смещении равновесия (I) в ту или иную сторону для каждого из рассмотренных катионов.

д. Далее решайте задачи 5 или 6.

5. В опыте, проводившемся в точно тех же условиях, что и опыт в задаче 4, было обнаружено, что в тот момент, когда фронт растворителя поднялся на 15 см, на хроматограмме оказалось 2 пятна на расстоянии от стартовой линии 7,7 и 0,9 см. Пользуясь данными таблицы, полученной в задаче 4, определите катионы, содержащиеся в изучаемой смеси.

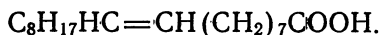
6. В опыте, проводившемся точно в тех же условиях, что и опыт в задаче 4, было обнаружено, что в тот момент, когда фронт растворителя поднялся на 18 см, на хроматограмме было найдено 3 пятна на расстоянии от стартовой линии 0,5; 14,8 и 4,7 см. Пользуясь данными таблицы задачи 4, сделайте вывод о катионах, содержащихся в анализируемой смеси.

Ответы: 4. Значения R для Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} равны соответственно 0,51; 0,03 и 0,82. 5. Co^{2+} , Ni^{2+} . 6. Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} .

Задание 43

Знакомство с поверхностно-активными веществами и определение числа Авогадро

Поверхностно-активные вещества — это органические вещества, молекулы которых на одном конце содержат полярные группы (гидрофильные, карбоксильные, аминные), а на другом — неполярную (цепочка насыщенных атомов углерода). Одним из представителей поверхностно-активных веществ является олеиновая кислота:



Конец молекулы, содержащей полярные группы, имеет склонность растворяться в воде и называется гидрофильной группой, в отличие от противоположного конца, выталкиваемого из воды и называемого гидрофобной группой.

Если поместить каплю олеиновой кислоты на поверхность воды то капля быстро распространится по поверхности, образуя мономолекулярный слой, молекулы которого ориентируются на границе двух фаз (вода — воздух) так, что своим гидрофильным концом они находятся в воде, а гидрофобным обращены наружу. Молекулы, образующие пленку, располагаются на очень близком расстоянии друг от друга, обусловленном слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Поэтому сжимаемость такой пленки вдоль поверхности крайне мала, а растекаемость ограничена образованием мономолекулярного слоя.

Экспериментальная часть

Для работы необходимы следующее оборудование и реактивы: кювета пластмассовая или эмалированная с покрытыми парафином или воском внутренними стенками (можно воспользоваться плоским стеклянным сосудом); мелкое сито диаметром 3—6 см; пикнометр на 1 мл; измерительная линейка с ценой деления 1 мм; пипетка на 1 мл или микробюретка; стакан на 100 мл; мерная колба на 50 мл; мерная

колба на 500 мл; колба для титрования на 200 мл; олеиновая кислота; растворитель (бензол, пентан); этиловый спирт; раствор фенолфталеина; титрованный раствор NaOH (0,1 М); тальк.

Работа состоит из следующих операций, которые можно распределить среди нескольких студентов:

1. Определение молекулярной массы олеиновой кислоты.
2. Определение плотности олеиновой кислоты.
3. Приготовление раствора олеиновой кислоты.
4. Определение размеров молекулы олеиновой кислоты, вычисление числа Авогадро.

Для определения молекулярной массы олеиновой кислоты поместите в предварительно взвешенный стакан на 100 мл 20 капель олеиновой кислоты (примерно 0,4 г) и после повторного взвешивания определите массу кислоты (с точностью до 0,0002 г). Прилейте в стакан 10 мл спирта и перенесите раствор в мерную колбу на 50 мл. Еще два раза промойте стакан спиртом и перелейте его в мерную колбу. Долейте спирт до метки (50 мл). Отберите пипеткой 10 или 20 мл спиртового раствора олеиновой кислоты, перенесите в коническую колбу для титрования, добавьте несколько капель раствора фенолфталеина и титруйте раствором NaOH известной концентрации ($\sim 0,1$ М). Вычислите молекулярную массу кислоты.

Если плотность чистой олеиновой кислоты не известна, то ее следует определить. Взвесьте пикнометр на аналитических весах (до 0,0001 г). Для определения плотности жидкости используются пикнометры двух типов — с меткой и с капиллярным отверстием в пробке. Если у вас имеется пикнометр первого типа, заполните его кислотой до метки при помощи пипетки с длинным тонким оттянутым концом. Если имеется пикнометр с капиллярным отверстием в пробке, налейте в него жидкость выше нижнего края шлифованного отверстия для пробки, вставьте пробку с капилляром так, чтобы избыток жидкости удалился через место соединения пробки с сосудом и частично вышел через капилляр; удалите фильтровальной бумагой масло с верхней части капилляра и закройте его крышкой.

Протрите пикнометр фильтровальной бумагой и взвесьте. Зная массу m (г) и объем V (мл) олеиновой кислоты, вычислите ее плотность d (г/мл):

$$d = \frac{m}{V}.$$

Если в лаборатории не имеется 0,001 %-ного раствора кислоты в каком-либо летучем растворителе (пентане, бензоле или другом), то его следует приготовить. Для этого две капли 0,05 г олеиновой кислоты поместите в предварительно взвешенный (до 0,0002 г) очень чистый и сухой стакан на 100 мл. Повторным взвешиванием определите массу двух капель кислоты. Прилейте в стакан немного растворителя и вылейте раствор в мерную колбу на 500 мл. Еще два раза промойте стакан растворителем и перелейте его в мерную колбу. Долейте в колбу растворитель до метки 500 мл.

Для образования мономолекулярной пленки олеиновой кислоты диаметром 25 см требуется примерно 10^{-5} г кислоты. Вычислите количество раствора олеиновой кислоты в летучем растворителе, необходимое для получения пленки такого диаметра.

В кювету размером минимум 30×30 см с покрытыми парафином или воском стенками налейте на три четверти дистиллированной воды. На поверхности воды не должно быть никаких соринков, в случае их появления удалите их фильтровальной бумагой.

Насыпьте на поверхность воды в центре кюветы при помощи мелкого сита порошок талька так, чтобы образовался круг диаметром 8—10 см. В центр круга из частиц талька липеткой на 1 мл (или при помощи микробюретки) вылейте 0,2 мл 0,001%-ного раствора олеиновой кислоты. После того как растворитель испарится с поверхности воды и пленка олеиновой кислоты перестанет изменять свой размер измерьте линейкой диаметр круга олеиновой кислоты (с точностью до 1 мм), образовавшегося внутри поверхности частиц талька.

Повторите опыт три раза, каждый раз тщательно споласкивайте кювету и вновь заполняйте ее чистой дистиллированной водой.

Составьте таблицу экспериментальных данных по определению размеров молекулы олеиновой кислоты. В таблицу включите сведения об объеме 0,001%-ного раствора кислоты, взятом в каждом из опытов; объеме чистой олеиновой кислоты, образовавшейся после испарения растворителя; диаметре круга олеиновой кислоты; площади поверхности этого круга.

Вычислите толщину γ пленки олеиновой кислоты, равную длине молекулы кислоты:

$$\gamma = \frac{V}{S} = \frac{m}{\pi r^2 d},$$

где V — объем слоя пленки олеиновой кислоты $V = \frac{m}{d}$ (мл); m — масса кислоты, содержащейся в пленке (г); d — плотность олеиновой кислоты (г/мл); S — площадь поверхности пятна; r — радиус пятна олеиновой кислоты.

Рассчитайте объем приходящейся на одну молекулу олеиновой кислоты, предполагая, что молекула имеет следующие формы: а — куба с ребром, равным толщине пленки

$$V_{\text{молекулы}} = \gamma^3;$$

б — шара диаметром γ (радиус шара в 2 раза меньше)

$$V_{\text{молекулы}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\gamma}{2} \right)^3.$$

Вычислите значение числа Авогадро. Для этого рассчитайте объем 1 моля олеиновой кислоты:

$$V_{\text{моля}} = \frac{M}{d},$$

где M — молекулярная масса олеиновой кислоты, найденная титрованием ($M=282$); d — плотность ($\approx 0,898$ г/см³ при 20°C).

Найдите значения числа Авогадро в предположении, что молекула имеет кубическую или сферическую форму:

$$N = \frac{V_{\text{моля}}}{V_{\text{молекулы}}}$$

Сравните результаты с принятым значением числа Авогадро (число частиц в 1 моле $N=6,02 \cdot 10^{23}$). Каковы причины расхождений?

Воспользовавшись значением числа Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$ и предполагая, что молекула имеет форму цилиндра с высотой, равной толщине пленки γ , рассчитайте радиус молекулы (равный радиусу цилиндра):

$$V_{\text{молекулы}} = \pi r^2 \gamma.$$

Графически изобразите структурную формулу олеиновой кислоты. Выпишите из справочных таблиц межъядерные расстояния для всех типов химических связей в олеиновой кислоте и попытайтесь на основании теоретических данных и полученных данных о высоте молекулы кислоты в пленке предсказать геометрическую конфигурацию молекулы и оценить углы между связями в цепочке углеродных атомов.

Напишите отчет о проделанной работе.

Вопросы

1. Какие способы определения числа Авогадро вы можете предложить?
2. Какова связь между числом Авогадро и законом Авогадро?
3. Какие способы определения размеров молекулы вы можете предложить?
4. Приведите определение понятия «моль».
5. Назовите единицу количества вещества.

Задание 44

Катализ

Одним из наиболее распространенных в химии методов ускорения химических реакций является катализ. Это процесс селективного ускорения химических реакций в присутствии веществ (катализаторов), которые принимают участие в промежуточных процессах, но регенерируются в конце реакции. При этом катализатор входит в состав новых промежуточных продуктов, которые образуются и затем переходят в конечные вещества с большей скоростью, чем при отсутствии катализатора.

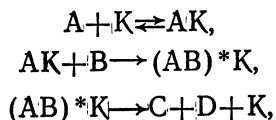
В тех случаях, когда вещества замедляют химическую реакцию, но стехиометрически в ней не участвуют, говорят об ингибировании. Вещества, замедляющие химическую реакцию, называют ингибиторами.

Каталитические реакции играют исключительно важную роль в химической промышленности. Более трех четвертей ее продукции получается в результате каталитических реакций.

По фазовому признаку катализ делят на гетерогенный и гомогенный. Отдельно рассматривают ферментативный катализ. Во многих реакциях катализаторами являются продукты реакции (автокатализ). Эта классификация отражает различия в механизмах элементарных актов этих процессов.

Общий механизм каталитического действия состоит в том, что, во-первых, катализатор и одно из реагирующих веществ образуют про-

межуточное соединение, которое реагирует с другим исходным веществом реакции с образованием продуктов реакции, и, во-вторых, имеет место регенерация молекул катализатора по схеме



где А и В — реагирующие вещества; К — катализатор; АК — промежуточное соединение; (АВ)*К — активный комплекс из АК и В; С и D — продукты реакции.

Природа промежуточных соединений в катализе чрезвычайно разнообразна. Чаще всего эти соединения представляют лабильные молекулы или радикалы, существующие весьма короткое время.

Рассматривая катализ с энергетической точки зрения, следует указать, что катализатор ведет реакцию по иному пути, чем тот, который отвечает реакции без катализатора. Поэтому энергия активации каталитической реакции значительно ниже обычной химической некаталитической реакции. Так как энергия активации входит в показатель степени уравнения Аррениуса для константы скорости реакции, то даже весьма небольшое снижение энергии активации сильно увеличивает скорость химического превращения.

Согласно уравнению Аррениуса

$$k = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где k — константа скорости химической реакции; Z_0 — фактор столкновения; E — энергия активации, кал/моль·мин; R — газовая постоянная, равная 1,987 кал/моль·град; T — температура опыта, К; e — основание натуральных логарифмов, равное 2,71828.

Многие из свойств катализаторов общие и имеют важное значение в процессах промышленного катализа. Так, катализаторы не влияют на величину константы равновесия. Катализаторы ускоряют в равной мере как прямую, так и обратную реакции, т. е. не смещают равновесие, а только ускоряют его достижение. Благодаря этому свойству можно проводить экзотермические обратимые реакции при пониженных температурах, при которых полнота превращений будет наибольшей.

При гомогенном катализе промежуточные соединения и реагирующие вещества составляют одну фазу (газовую или жидкую). В гетерогенных каталитических процессах промежуточные соединения образуются на поверхности раздела фаз и часто представляют собой систему хемосорбционного типа. В гетерогенном катализе особую важную роль играют величина поверхности катализатора и ее состояние, характер активных центров, дефектность структуры катализатора. Активные центры составляют небольшую долю поверхности.

В теории гетерогенного катализа очень важна адсорбция. В ферментативном катализе процесс протекает через образование промежуточных соединений с ферментами — высокомолекулярными соединениями, обладающими каталитической активностью. В настоящее время есть все основания полагать, что принципиального различия в природе

каталитического действия для всех типов катализа нет. Это подтверждается рядом примеров из области кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа.

Большинство катализаторов ускоряют только одну или группу реакций из нескольких возможных реакций. Это свойство катализаторов называется избирательностью или селективностью действия, чем очень широко пользуются в химической науке и промышленности. Так, в зависимости от вида катализатора и условий проведения реакции из этилового спирта можно получить до сорока видов различных продуктов (этилен, диэтиловый эфир, уксусный альдегид и др.). При взаимодействии оксидов углерода и водорода, подбирая соответствующие катализаторы, удается получать с хорошим выходом самые разнообразные соединения: алканы, ароматические углеводороды, спирты, альдегиды и кетоны. Во всех этих реакциях роль катализатора не исчерпывается только увеличением скорости реакции, его действие связано прежде всего с избирательностью.

Одно из важных отличий гетерогенных катализаторов от гомогенных — зависимость их свойств от условий приготовления и высокая чувствительность к действию небольших количеств инородных веществ. В этой области наблюдается ряд эффектов, к которым относятся отравление, промотирование и модифицирование катализаторов. Наиболее простым является эффект отравления, т. е. уменьшение числа активных мест на поверхности катализатора под действием ядов. Например, несколько процентов CO , H_2S , H_2O на поверхности железного катализатора при синтезе аммиака заметно подавляют его активность. Селективное отравление сложнее. Например, хлороформ на поверхности двуокиси титана подавляет процесс гидратации, но не влияет на процессы дегидрирования.

Активация катализатора под действием примеси называется промотированием. Она может быть обусловлена следующими причинами: увеличением работающей поверхности катализатора, стабилизацией его текстуры или изменением природы активных центров. Примером промоторов первого типа является примесь Al_2O_3 в железном катализаторе при синтезе аммиака, а второго типа — примесь K_2O для того же катализатора. Последними данными показано, что отравляющее и промотирующее действия относятся не к катализатору, как думали раньше, а к каталитической системе в целом. Например, добавлением Li_2O и ZnO подавляется окисление CO , но активируется разложение N_2O .

Ряд ученых в последнее время нашли еще более сложные зависимости. Например, при газовом промотировании металлов под действием кислорода и водорода каталитическая активность сначала повышается, а затем падает. Таким образом, одно и то же вещество при различных концентрациях в разных условиях выступает или в роли промотора, или в роли яда. Так как это явление не укладывается в рамки простых понятий об отравлении и промотировании, С. З. Рогинский предложил дать этому явлению название «модифицирование».

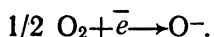
В состав катализаторов входят в различных сочетаниях соединения почти всех элементов. Большинство катализаторов включают в свой состав несколько элементов. Они могут быть в элементарной форме, как, например, многие металлические катализаторы и активированный уголь, или в виде различных соединений — как сравнительно простых (оксиды, сульфиды, галогениды и др.), так и весьма сложных

(например, комплексы металлов с органическими лигандами или многоатомные соединения белковой природы — ферменты).

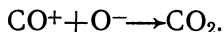
Изучение механизма каталитических процессов и большой экспериментальный материал по химическим и физическим свойствам катализаторов позволили сформулировать некоторые общие принципы деления основных каталитических процессов на две большие группы: окислительно-восстановительные (электронные) и кислотно-основные (ионные). Окисление, восстановление, гидрирование, дегидрирование, синтез аммиака, разложение перекиси водорода — эти и многие другие процессы, связанные с переходом электронов, составляют первую группу. Для них типичны катализаторы со свободными электронами или электронами, легко переводимыми в свободное состояние. Это переходные металлы VIII, VII, VI, V групп периодической системы (например, платина, палладий, никель, кобальт, железо и др.) и соединения типа Mo_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , V_2O_5 , MnO_2 , ZnO , CdO , ZnS и т. д. Последние — полупроводники. Диэлектрики не являются катализаторами. В настоящее время установлено, что чем больше электропроводность, тем выше его каталитическая активность. Многочисленные исследования подтвердили взаимосвязь между способностью катализаторов ускорять окислительно-восстановительные реакции и их электронными свойствами (электропроводностью, окраской и т. д.).

Механизм такого рода процессов электронный, т. е. при химическом взаимодействии реагирующих веществ с катализатором происходит переход электронов от реагирующей молекулы к катализатору и от катализатора к реагирующей молекуле.

Это экспериментально подтверждено на примере окисления CO на полупроводниковом катализаторе ZnO . Схема процесса окисления CO : кислород адсорбируется на поверхности катализатора, притягивает с его поверхности электрон, в результате чего образуется отрицательный ион кислорода



Кислород, выполняет роль акцептора электрона. На поверхность катализатора также попадает CO , который тоже адсорбируется поверхностью катализатора и отдает катализатору электрон, заряжаясь положительно: $\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ - \bar{e}$; между адсорбированными на поверхности катализатора разноименно заряженными кислородом и CO^+ начинается взаимодействие и образуется CO_2 :



Из приведенной схемы видно, что главную роль здесь согласно электронным представлениям играет образование заряженных адсорбированных молекул и ионов.

Из электронного механизма сделан важный практический вывод. Вводя в полупроводниковые катализаторы примеси, изменяющие их электропроводность, можно резко изменять их каталитическую активность по отношению к окислительно-восстановительным реакциям. Это объясняет, почему диэлектрики не могут быть катализаторами. У них ничтожная электропроводность, так как нет носителей электрического тока — свободных электронов, которые принимают активное участие в каталитических процессах. В настоящее время химики научились переделывать каталитическую природу диэлектриков. Мощные источники излучения вызывают в диэлектриках появление свободных

носителей тока. Облученные диэлектрики способны катализировать некоторые окислительно-восстановительные реакции. Это новое направление сейчас развивается многими учеными, так как представляет большой научный интерес.

К кислотно-основным, или ионным, каталитическим процессам относятся процессы каталитического крекинга нефти, гидратации и дегидратации спиртов, конденсации углеводородов, изомеризации и полимеризации органических соединений. Здесь электронные свойства катализаторов существенного значения не имеют. Однако большое значение приобретает способность катализаторов передавать ионы водорода — протоны — молекулам реагирующих веществ.

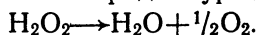
Для этих реакций есть свои типичные катализаторы: твердые тела, обладающие кислотными и основными свойствами, а также твердые соли.

Экспериментальная часть

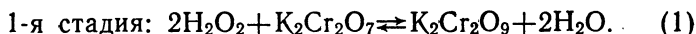
В данном задании предлагается изучить реакцию разложения пероксида водорода в условиях гомогенного катализа, используя в качестве катализатора двуххромовокислый калий.

Одним из общепринятых методов оценки активности катализатора является определение константы скорости реакции, протекающей при участии данного катализатора. Константу скорости можно определить с помощью кинетических расчетов, которые производятся на основании полученных экспериментальных результатов.

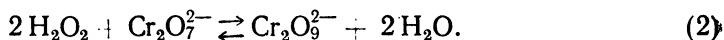
Пероксид водорода в водных растворах самопроизвольно, но медленно разлагается на воду и кислород по уравнению



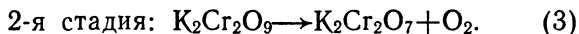
В присутствии катализатора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ скорость разложения резко увеличивается, при этом процесс разложения протекает в две стадии.



Данное уравнение можно переписать в ионном виде



Образовавшийся в первой стадии комплексный ион $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$ (промежуточное соединение) мгновенно распадается в результате внутримолекулярной рекомбинации по уравнению (3).



В результате выделяется кислород и освобождается катализатор. Первая стадия процесса более медленная. Следовательно, она лимитирует процесс. Поэтому скорость всего процесса разложения H_2O_2 характеризуется скоростью образования промежуточного соединения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_9$.

Таким образом, скорость процесса разложения H_2O_2 в присутствии катализатора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прямо пропорциональна концентрации промежуточного соединения. Итак, можно записать значение константы равновесия K для равновесного процесса (1) в виде

$$K = \frac{[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_9]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \{ [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] - [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_9] \}},$$

где $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ — первоначальная концентрация катализатора;

$\{[K_2Cr_2O_7] - [K_2Cr_2O_9]\}$ — концентрация катализатора после установления химического равновесия.

В результате соответствующего математического преобразования получаем выражение для скорости процесса разложения H_2O_2 :

$$V = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1 \frac{k [H_2O_2]^2 [K_2Cr_2O_7]}{1 + k [H_2O_2]^2}, \quad (4)$$

где H_2O_2 — концентрация неразложившегося пероксида водорода в данный момент времени; k_1 — константа скорости образования промежуточного соединения, характеризующая активность катализатора; $[K_2Cr_2O_7]$ — первоначальная концентрация катализатора.

Из уравнения (4) видно, что скорость процесса при гомогенном катализе всегда прямо пропорциональна первоначальной концентрации катализатора. Убедитесь в этом на опыте.

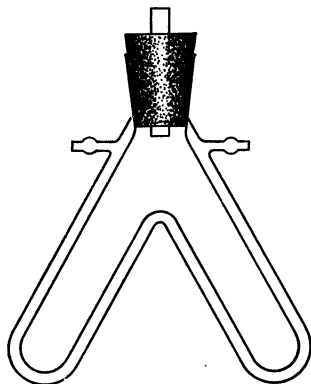


Рис. 132. Пробирка Оствальда с двойными стенками

Опыт 1. Приготовьте 50 мл 3%-ного раствора H_2O_2 из 30%-ного раствора H_2O_2 (плотность 1,1 г/см³). Используйте прибор (рис. 80), применив пробирку Оствальда с двойными стенками (рис. 132). В один из отводов пробирки Оствальда налейте 15 мл 3%-ного раствора H_2O_2 , в другой 1,5 мл 1 М раствора $K_2Cr_2O_7$. Убедившись в герметичности прибора, смешайте растворы H_2O_2 и $K_2Cr_2O_7$, одновременно включив секундомер. Отметьте время с начала опыта и через каждую минуту записывайте объем выделившегося кисло-

рода по бюретке (всякий раз совмещайте уровни воды в бюретке и уравнильной склянке). Измерения производите в течение 20 мин. Затем опыт повторите при других концентрациях катализатора: 3 мл 1 М раствора $K_2Cr_2O_7$ и 4,5 мл 1 М раствора $K_2Cr_2O_7$.

Результаты измерений запишите в табл. 36.

Результаты опытов изобразите графически в координатах U_{O_2} (мл), t (мин). Объясните влияние концентрации катализатора на изучаемый процесс и рассчитайте константу скорости.

Таблица 36

Концентрация катализатора					
5 мл 1 М раствора		5 мл 2 М раствора		5 мл 4 М раствора	
t , мин	v_{O_2} , мл	t , мин	v_{O_2} , мл	t , мин	v_{O_2} , мл
0	исходный отсчет по бю- ретке				
1					
2					
3					

Чтобы определить энергии активации процесса разложения H_2O_2 в присутствии оксида ванадия (гетерогенный катализ), необходимо определить при разных температурах константу скорости этого процесса.

Механизм процесса разложения H_2O_2 в присутствии оксида ванадия окончательно не установлен, поэтому константу скорости реакции k следует определять для суммарного процесса $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, не вскрывая механизма каталитической реакции. Здесь константа скорости k будет также мерой активности катализатора. Это особенно удобно, когда трудно определить точный механизм процесса по стадиям (чаще касается гетерогенного катализа). В таких случаях при расчетах константы скорости используется кинетическое уравнение первого порядка

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2].$$

Поэтому для константы скорости процесса можно получить выражение

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]},$$

где $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ — исходная концентрация H_2O_2 в данном опыте; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ — концентрация неразложившейся H_2O_2 к данному моменту времени (см. подробный вывод в задании 7).

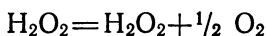
Поскольку выбор вещества, по изменению концентрации которого судят о скорости процесса, зависит только от удобства измерения, то в нашем случае, когда H_2O_2 разлагается по уравнению



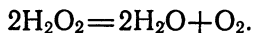
легко судить о количестве разложившейся H_2O_2 к данному моменту времени по количеству выделившегося кислорода. Тогда

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{v_{\text{O}_2}^{\max}}{v_{\text{O}_2}^{\max} - v_{\text{O}_2}^t}.$$

Объем всего выделившегося кислорода $v_{\text{O}_2}^{\max}$ в течение опыта соответствует начальной концентрации пероксида водорода в соответствии с уравнением разложения пероксида водорода



или



При этом следует обратить внимание на то, что при выделении 1 моля кислорода расходуется в 2 раза больше молей пероксида водорода, поэтому, чтобы определить число молей разложившегося пероксида водорода, надо удвоить число молей кислорода, которое получилось в опыте.

Для расчета энергии активации необходимо определить три значения константы скорости процесса при трех температурах: 30, 40 и 50°C. Определение константы скорости выполняют 6 студентов, работающих попарно.

Энергию активации рассчитайте по формуле

$$E = \frac{4,575 \cdot T_1 T_2 \lg \frac{K_1}{K_2}}{T_1 - T_2}.$$

Энергию активации можно определить графически, изобразив зависимость $\lg K$ от $1/T$, при этом $E = 4,575 \lg (180 - \alpha)$.

Опыт 2. Для проведения опыта используйте тот же прибор, что и в опыте 1, подсоединив рубашку пробирки Оствальда (реактор) к термостату. Для опыта возьмите 15 мл 3%-ного раствора H_2O_2 , приготовив его из 30%-ного раствора H_2O_2 (плотность 1,1 г/см³). Термостат регулируйте на заданную температуру, включите воду так, чтобы она циркулировала через рубашку реактора. Затем влейте 15 мл 3%-ного раствора H_2O_2 в один конец реактора, а в другой поместите ~0,1 г V_2O_5 . Убедившись в герметичности прибора, поверните пробирку таким образом, чтобы жидкость перелилась в то пространство реактора, где находится катализатор, и включите секундомер.

Результаты опыта запишите в табл. 37.

Таблица 37

Температура, °C	Время, мин	v_{O_2} , мл	$\operatorname{tg} \alpha$	K	$\lg K$	$\frac{1}{T}$

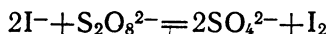
Вопросы

1. Какая величина может характеризовать активность катализатора?
2. Как влияет катализатор на константу равновесия?

Задание 45

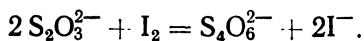
Кинетика окислительно-восстановительной реакции (окисление йодид-иона персульфат-ионом)

В данной работе предлагается изучить скорость реакции окисления йодид-иона персульфат-ионом:



и определить порядок, энергию активации и влияние ионной силы раствора на скорость реакции.

О скорости реакции можно судить по появлению окраски йода. Для усиления окраски в раствор добавляется крахмал, образующий с йодом комплекс темно-синего цвета. Для того чтобы судить о времени образования определенного количества йода, воспользуемся следующим приемом: добавим во все изучаемые растворы одно и то же количество тиосульфат-ионов $S_2O_3^{2-}$. Тиосульфат-ионы не реагируют с ионами $S_2O_8^{2-}$, но реагируют с молекулярным йодом (или ионами I_3^-):):



В начальный момент реакции образующийся йод будет реагировать с ионами $S_2O_3^{2-}$ и раствор будет бесцветным, но в тот момент, когда все количество ионов $S_2O_3^{2-}$ израсходуется, в растворе появится некоторое количество свободного йода и раствор приобретет синюю окраску. Таким образом, добавление в раствор строго определенного количества тиосульфат-ионов служит для определения времени образования эквивалентного количества йода. При определении зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изменяются количества используемых в опыте солей KI и $(NH_4)_2S_2O_8$. Для предотвращения изменения ионной силы раствора и ее влияния на скорость реакции для поддержания постоянства ионной силы раствора в реакционную систему вводятся соответствующие количества KNO_3 и $(NH_4)_2SO_4$.

Эксперимент состоит из следующих этапов:

а. Изучение влияния изменения концентраций ионов I^- и $S_2O_8^{2-}$ на скорость реакции их взаимодействия, определение порядка реакции и вычисление констант скорости.

б. Изучение влияния ионной силы раствора на скорость реакции.

в. Изучение влияния катализатора на скорость реакции.

г. Изучение влияния температуры на скорость реакции и вычисление энергии активации.

Для выполнения работы необходимы следующее оборудование и материалы: бюретки на 25 мл — 6 шт.; стаканы на 250 мл — 2 шт.; термостат или сосуд с водой; термостат 0—50°C; секундомер; раствор $Na_2S_2O_3$ 0,01 М; раствор KI 0,2 М; раствор персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,2 М; раствор KNO_3 0,2 М; раствор $(NH_4)_2SO_4$ 0,2 М; раствор крахмала; раствор $NaNO_3$ 5 М; раствор $CuSO_4$ 0,02 М.

а. Изучение влияния концентраций на скорость реакции.

Приготовьте в одном стакане, помеченном № 1, смесь следующих растворов:

25 мл KI 0,2 М;

5 мл раствора крахмала;

10 мл $Na_2S_2O_3$ 0,01 М.

В стакан № 2 налейте 25 мл раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,2 М. Выдержите некоторое время оба раствора при комнатной температуре (или поместите их в термостат). Быстро прилейте в стакан № 1 содержимое стакана № 2 и включите секундомер. Перемешивайте реакционную смесь. Отметьте время появления синей окраски и температуру раствора. Определите время прохождения реакции при других концентрациях реагирующих веществ, приготовив смеси, указанные в табл. 38.

Таблица 38

№ смеси	Объемы растворов, мл						Время, с
	стакан № 1				стакан № 2		
	K I 0,2 М	NaNO ₃ 0,2 М	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,01 М	раствор крахмала	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0,2 М	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,2 М	
1	25	0	10	5	25	0	
2	25	0	10	5	12,5	12,5	
3	25	0	10	5	6,25	18,75	
4	12,5	12,5	10	5	25	0	
5	6,25	18,75	10	5	25	0	

На основании полученных результатов сформулируйте вывод о характере зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ. Постройте графики, определите показатели степени, в которых стоят концентрации в уравнении

$$V = K \cdot C_{S_2O_8^{2-}} \cdot C_{I^-},$$

и укажите порядок реакции.

Из полученных данных можно подсчитать среднее значение константы скорости. Для этого вычислите начальные концентрации ионов и концентрации их к моменту появления окраски. Объем раствора после сливания равен 65 мл. Начальная концентрация йодид-ионов в реакционной смеси

$$C_{I^-} = \frac{0,2 \cdot 25}{65} = 0,077 \text{ моль/л.}$$

Начальная концентрация персульфат-ионов в реакционной смеси та же самая: $C_{S_2O_8^{2-}} = 0,077 \text{ моль/л.}$

К моменту появления окраски, т. е. ко времени t , количество x прореагировавших ионов $S_2O_8^{2-}$ будет в 2 раза меньше количества прореагировавших ионов $S_2O_8^{2-}$ (см. коэффициенты в уравнении реакции). Поэтому

$$x = \frac{0,01 \cdot 10}{65 \cdot 2} = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Зная начальные концентрации ионов $S_2O_8^{2-}$ и I^- и количество прореагировавших ионов $S_2O_8^{2-}$, вычислим константу скорости реакции

$$v = \frac{\Delta C_{S_2O_8^{2-}}}{\Delta t} = k \cdot C_{I^-} \cdot C_{S_2O_8^{2-}}.$$

Так как концентрация I^- , пока в растворе имеются ионы $S_2O_8^{2-}$, останется постоянной (смотри уравнения реакций), то

$$\frac{dC_{S_2O_8^{2-}}}{dt} = k \cdot C_{I^-} \cdot (C_{\text{нач } S_2O_8^{2-}} - C_{\text{кон } S_2O_8^{2-}}).$$

После интегрирования получаем

$$k = \frac{1}{C_{I^-} \cdot t} \cdot \ln \frac{C_{\text{нач } S_2O_8^{2-}} - C_{\text{кон } S_2O_8^{2-}}}{C_{\text{нач } S_2O_8^{2-}}}.$$

Так как $C_{\text{кон } S_2O_8^{2-}}$ мало по сравнению с $C_{\text{нач } S_2O_8^{2-}}$, то

$$\ln \frac{C_{\text{нач } S_2O_8^{2-}} - C_{\text{кон } S_2O_8^{2-}}}{C_{\text{нач } S_2O_8^{2-}}} \approx \frac{C_{\text{кон } S_2O_8^{2-}}}{C_{\text{нач } S_2O_8^{2-}}},$$

откуда

$$k = \frac{C_{\text{кон } S_2O_8^{2-}}}{C_{I^-} \cdot C_{\text{нач } S_2O_8^{2-}} \cdot t}.$$

Данные, необходимые для расчета константы скорости, соберите в табл. 39 и рассчитайте константу скорости реакции.

Таблица 39

№ смеси	Время, с	Cl^- , моль/л	$C_{нач} S_2O_8^{2-}$, моль/л	$C_{кон} S_2O_8^{2-}$, моль/л	k , л/моль·с
1		0,077	0,077	$7,6 \cdot 10^{-4}$	
2					
3					
4					
5					

Сделайте вывод о зависимости константы скорости от концентраций реагирующих веществ.

б. Изучение влияния ионной силы раствора на скорость реакции.

Измерьте скорости реакции в системах с различной ионной силой, для чего добавьте в реагирующие растворы 5 М раствор $NaNO_3$, как это указано в табл. 40.

Таблица 40

№ смеси	Объемы растворов, мл						Время, с
	стакан № 1					стакан № 2	
	KI 0,2 М	KNO_3 5 М	H_2O	$Na_2S_2O_8$ 0,01 М	раствор крахмала	$(NH_4)_2S_2O_8$ 0,2 М	
1	12,5	0	12,5	10	5	25	
2	12,5	6,5	6,5	10	5	25	
3	12,5	12,5	0	10	5	25	

Прodelайте аналогичные опыты с сульфатом аммония в качестве вещества, изменяющего ионную силу раствора. Какая из солей — KNO_3 или $(NH_4)_2SO_4$ — при равных молярных концентрациях сильнее влияет на скорость реакции и почему?

Как изменяется скорость реакции при изменении ионной силы раствора? Приведите любые возможные объяснения этого явления, используя представления теории строения растворов и химической связи.

в. Изучение влияния катализатора на скорость реакции.

Повторите любой из предыдущих опытов, добавляя каждый раз по 1, 2, 5 и 10 капель 0,02 М раствора $Cu(NO_3)_2$. То же самое проделайте и с 0,2 М раствором $CuSO_4$. Сформулируйте выводы. Попытайтесь найти другие катализаторы изучаемой реакции.

г. Изучение влияния температуры на скорость реакции.

Любой из предыдущих опытов (по указанию преподавателя) повторите при трех более высоких температурах (так, чтобы температурный интервал составлял 8—12°). Вычислите константы скорости при каждой температуре. Соберите результаты в таблицу. Представьте графически зависимость константы скорости от температуры. В каких координатах следует откладывать экспериментальные точки, чтобы зависимость стала линейной? Выведите уравнение Аррениуса зависи-

мости константы скорости от температуры двумя методами — графическим и через систему уравнений с двумя неизвестными. Каков смысл коэффициентов в полученном уравнении Аррениуса? Чему равна энергия активации изученной реакции? Сравните полученную вами энергию активации с энергиями активации для других концентраций реагирующих веществ при различных ионных силах раствора и в зависимости от количества катализатора. (Все необходимые данные возьмите у других студентов.)

Составьте полный отчет об изученной реакции окисления-восстановления.

Рассчитайте, пользуясь восстановительными потенциалами или термодинамическими характеристиками ионов, термодинамическую вероятность (э. д. с. или ΔG реакции) взаимодействия иона $S_2O_8^{2-}$ с ионами F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Как изменяется способность к взаимодействию при переходе вниз по VII группе? Приготовьте необходимые растворы и проверьте экспериментом теоретические предсказания. Проведите соответствующие опыты, чтобы ответить на вопрос о том, как изменяется скорость одних реакций при переходе вниз по подгруппе (F^- , Cl^- , Br^- , I^-). Было бы интересно узнать, как сказывается влияние ионной силы на скорость реакций с участием ионов в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

Предложите другие эксперименты, которые позволили бы вам иметь наиболее полное представление о реакции персульфат-иона с галогенид-ионами.

Вопросы

1. Что называется молекулярностью и порядком реакции?
2. Можно ли изменением концентрации реагирующих веществ и ионной силы раствора изменить молекулярность и порядок реакции?
3. Как вы думаете, можно ли на основании термодинамических характеристик (э. д. с. или ΔG) судить о скорости химических реакций?

Задание 46

Кинетика реакций в твердых фазах

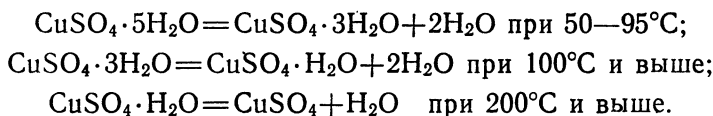
Реакции в твердых фазах — это реакции, протекающие при непосредственном взаимодействии между частицами твердых веществ, а также реакции окисления, восстановления и термического разложения твердых веществ, при которых один из продуктов реакции является твердой фазой.

Особенность этих реакций в том, что процесс протекает на поверхности соприкосновения взаимодействующих фаз. Вследствие локализации в пределах реакционной зоны скорость процесса пропорциональна величине реакционной зоны в каждый данный момент времени. В первый момент, как только образовались центры реакции, скорость процесса невелика, но по мере их роста она увеличивается.

Возникающие на начальных центрах участки реакционной зоны могут распространяться независимо друг от друга или пересекаться с образованием единого фронта реакции. Последнее соответствует максимальной скорости, после чего площадь реакционной зоны начинает сокращаться и скорость уменьшается. Процессы взаимодействия твер-

дых веществ относятся к диффузионно-химическим процессам. Их скорость зависит от скорости реакции и от скорости диффузии и определяется скоростью наиболее медленной стадии — скоростью процесса диффузии реагирующих веществ через слой продукта реакции.

Изучите кинетику реакций в твердых фазах на примере дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от температуры реакция протекает по уравнениям:



Проведите дегидратацию кристаллогидрата при $90-92^\circ\text{C}$.

Опыт. Необходимое оборудование: сушильный шкаф; аналитические весы; тигельные щипцы; эксикатор; микрошпатель; пронумерованные бюксы; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, перекристаллизованный, растертый и высушенный m на воздухе.

Опыт проводится тремя студентами. Каждый студент имеет два пронумерованных бюкса.

а. Взвешивание бюксов. Возьмите два бюкса, поставьте их в сушильный шкаф при $90-92^\circ\text{C}$ и выдержите в шкафу 30 мин. Выньте бюксы из шкафа, поставьте в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры с точностью до 0,001 г.

б. Взвешивание бюксов с веществом. В каждый из двух бюксов поместите по 1 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взвесьте на аналитических весах с точностью до 0,001 г, поставьте бюксы, полузакрытые крышками, в сушильный шкаф при $90-92^\circ\text{C}$ и выдержите в течение указанного времени:

№ бюкса	1	2	3	4	5	6
Время, мин	10	20	30	40	80	120

По окончании нагревания поставьте бюксы в эксикатор и затем взвесьте. Запишите результаты в табл. 41.

Из данных, полученных тремя студентами, постройте по шести точкам кривую зависимости процента потери в массе от времени. Та-

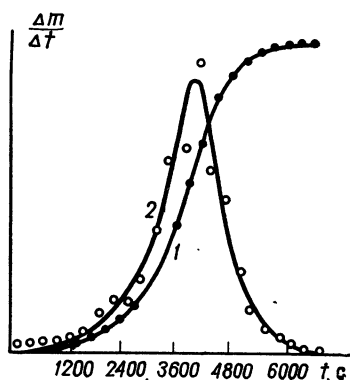


Рис. 133. Кинетика реакций термического разложения твердых фаз: 1 — зависимость потери в весе от времени; 2 — зависимость скорости реакции от времени

Таблица 41

№ бюкса	Температура	Время опыта	Масса бюкса	Масса бюкса с навеской до опыта	Навеска	Масса бюкса с навеской после опыта	Потери в массе	% потери от навески
			b_0	b_1	$b_1 - b_0$	b_2	$b_1 - b_2$	$\frac{b_1 - b_2}{b_1 - b_0} \cdot 100$

кую кривую называют кинетической кривой, которая для реакций термического разложения имеет S-образный вид (рис. 133, 1). Для этого отложите на миллиметровой бумаге на оси абсцисс время в минутах в масштабе 1 мм=1 мин, а на оси ординат — процент потери в масштабе 1 мм=0,1%.

Проведите анализ кинетической кривой. Установите время различных периодов реакции дегидратации: начала реакции, хода реакции, окончания реакции. Укажите время, когда дегидратация практически закончилась. Постройте кривую зависимости скорости реакции дегидратации от времени. Для этого отложите на оси абсцисс время в минутах, а на оси ординат $\frac{\Delta m}{\Delta t}$, где Δm — потеря в массе, а Δt — интервал времени. Для реакций термического разложения такая кривая имеет вид, как на (рис. 133, 2). Проведите анализ полученной из опыта кривой. Укажите время периодов изменения скорости дегидратации: роста скорости, достижения максимума, уменьшения скорости.

Вопросы

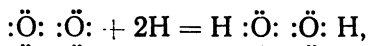
1. Какие реакции называют реакциями в твердых фазах?
2. Почему дегидратация кристаллогидратов относится к реакциям в твердых фазах?
3. Что такое кинетические кривые?
4. Можно ли из кинетической кривой установить время окончания реакции?
5. Почему скорость дегидратации кристаллогидратов идет через максимум?

Задание 47

Свойства пероксида водорода

Пероксид водорода и образованные при его участии пероксидные соединения играют важную роль в технической химии, а также в химии жизненных процессов.

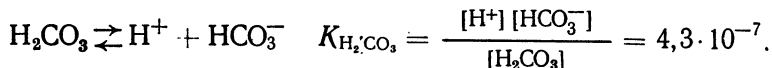
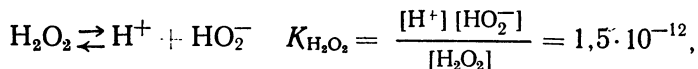
Пероксид водорода образуется при действии атомарного водорода на молекулярный кислород:



при этом двойная связь между атомами кислорода переходит в простую, образуя так называемую пероксидную цепочку, обозначаемую как —O—O—.

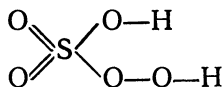
Строение пероксида водорода изображено на рис. 134. Связи O—H находятся в разных плоскостях, расположенных под углом 106°. В водных растворах под влиянием полярных молекул воды пероксид водорода отщепляет ионы водорода. Поэтому пероксид водорода следует рассматривать как двухосновную кислоту.

Пероксид водорода — кислота чрезвычайно слабая: константа диссоциации первой стадии пероксида водорода ниже, чем соответствующая константа угольной кислоты:

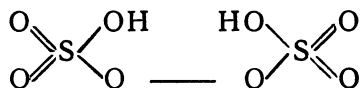


От пероксида водорода, как от исходного вещества, могут произойти различные соединения, содержащие пероксидную цепочку —O—O—. Кислоты, содержащие оксидную цепочку, называются перкислотами или надкислотами. Приведем примеры.

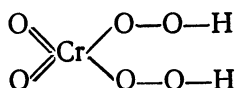
1. Мононадсерная кислота H_2SO_5 , которая содержит одну пероксидную цепочку и один кислотный радикал:



2. Надсерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, содержащая одну пероксидную цепочку и два кислотных радикала:



3. Надхромовая кислота H_2CrO_6 , содержащая две пероксидные цепочки:



Практическое применение пероксида водорода основано главным образом на его окисляющем действии, но в некоторых случаях по отношению к очень сильным окислителям пероксид водорода проявляет и восстановительные свойства.

В настоящей работе предлагается выполнить некоторые реакции, которые дают возможность ознакомиться с природой и свойствами пероксида водорода.

Получение пероксида водорода. При сгорании водорода или водородсодержащих соединений образуется пероксид водорода, который за-

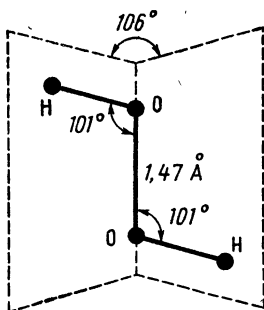


Рис. 134. Схема строения молекулы пероксида водорода

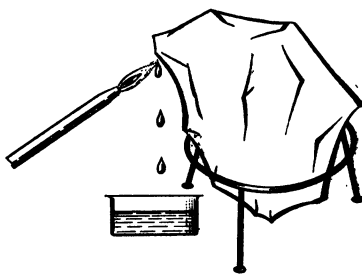
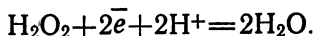
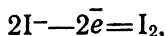


Рис. 135. Получение пероксида водорода

тем разлагается на воду и кислород. Но если образовавшийся пероксид быстро охладить до обычной температуры, т. е. закалить его прежде, чем он успеет разложиться, то присутствие H_2O_2 можно доказать по реакции с крахмальным раствором йодистого калия.

Опыт 1 (групповой). Поместите большой кусок льда на треножник, под которым поставьте кристаллизатор на белом фоне (рис. 135). В кристаллизатор налейте крахмальный подкисленный раствор йодида калия. Направьте пламя газовой горелки на кусок льда. Вода, стекающая в кристаллизатор, окрасит жидкость, налитую в кристаллизатор, в синий цвет вследствие выделения свободного йода.

Составьте уравнение произошедшей окислительно-восстановительной реакции, учтя следующее:

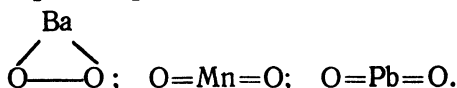


Опыт 2. В стаканчик емкостью 50 мл налейте 20 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 . Охладите раствор до 0°C . В маленькой фарфоровой чашке или ступке приготовьте смесь из 1 г пероксида бария и небольшого количества предварительно охлажденной воды. Медленно, небольшими порциями внесите при помешивании кашку из пероксида бария в стаканчик с охлажденной также 5%-ной H_2SO_4 . При этом образуется пероксид водорода:



Полученный раствор отфильтруйте от осадка и используйте для изучения свойств пероксида водорода.

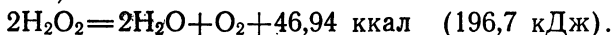
Примечание 1. Диоксид свинца PbO_2 и диоксид марганца MnO_2 не являются пероксидами, хотя имеют эмпирическую формулу, аналогичную пероксиду бария; эти соединения с кислотами реагируют иначе — пероксид водорода они не образуют. Сравните структурные формулы BaO_2 ; MnO_2 и PbO_2 :



Примечание 2. Концентрированные растворы пероксида водорода в лабораторных и заводских условиях получают фракционированной перегонкой при уменьшенном давлении и при пониженной температуре (с целью предохранения от разложения). При обыкновенном давлении пероксид водорода кипит при $+151^\circ\text{C}$, при $-1,7^\circ\text{C}$ он замерзает.

С водой пероксид водорода смешивается во всех отношениях. В технике применяется концентрированный пероксид с содержанием H_2O_2 от 85 до 100%. Концентрированный пероксид используется в ракетных двигателях, в подводных лодках и т. д. Пероксид водорода, имеющийся в продаже, называется пергидролем, он содержит ~30% H_2O_2 .

Изучение свойств пероксида водорода. Разложение пероксида водорода. Из всех неорганических кислородсодержащих соединений пероксид водорода наиболее богат кислородом (94,1% по массе). Пероксид водорода под действием нагревания, освещения, под влиянием катализаторов способен разлагаться с выделением кислорода. Реакция разложения пероксида сопровождается выделением теплоты (реакция экзотермическая):



Из уравнения реакции следует, что из 68 г пероксида водорода образуется 1 моль кислорода, занимающий при нормальных условиях

22 400 мл. Из 1 г пероксида образуется, таким образом, 329 мл кислорода (!).

Опыт 3. а. Налейте в пробирку 5 мл раствора пероксида и слегка нагрейте его на пламени газовой горелки. Покажите при помощи тлеющей лучинки, что выделяющийся газ — кислород.

б. В другую пробирку с таким же раствором пероксида водорода внесите небольшое количество диоксида марганца. Вы увидите, что процесс разложения пероксида в этом случае происходит более энергично. Кроме MnO_2 в качестве положительных катализаторов могут служить и другие оксиды, например Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CuO , а также чистая платина, серебро, просто шероховатая поверхность сосуда, растворы щелочей, раствор $K_2Cr_2O_7$.

В живых организмах каталитической способностью при разложении пероксида водорода обладают так называемые каталазы-ферменты, образующиеся в результате деятельности живых организмов. Катализаторы находятся, например, в крови и слюне. Отмечено, что биологические катализаторы намного активнее неорганических.

На способности пероксида водорода выделять активно действующий кислород основано его дезинфицирующее и кровоостанавливающее действие, благодаря чему он в виде 3%-ного водного раствора широко применяется в медицине.

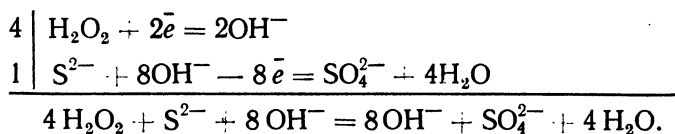
Пероксид водорода применяется также и в качестве отбеливающего средства. В производстве при отбелке тканей пероксид водорода вытесняет хлорную известь, так как он в меньшей степени разрушает отбеливаемое волокно.

При хранении растворов пероксида водорода для предотвращения его разложения применяют отрицательные катализаторы. В качестве таких катализаторов, называемых стабилизаторами, могут быть употреблены малые количества фосфорной кислоты, салициловой, мочево́й (например, на 30 л концентрированного пероксида достаточно 1 г мочево́й кислоты), которые предохраняют пероксид водорода от разложения.

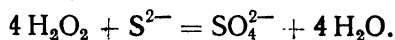
Окислительные свойства пероксида водорода. **Опыт. 4.** Налейте в пробирку несколько капель ацетата свинца, добавьте к нему сероводородной воды. Получившийся осадок PbS черного цвета отцентрифугируйте, промойте водой с последующим повторением центрифугирования. Слив с осадка промывную воду, налейте в пробирку небольшое количество раствора пероксида водорода. Вследствие окисления PbS до $PbSO_4$ осадок из черного делается белым.

Описанной реакцией пользуются при реставрации старинных картин, потемневших от времени, для написания которых применялись свинцовые белила.

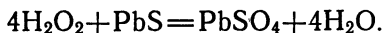
Электронно-ионная схема настоящей окислительно-восстановительной реакции изображается следующим образом:



После сокращения получается



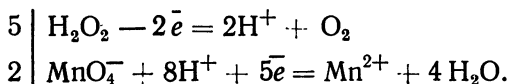
В заключение изучаемая в настоящем опыте реакция должна быть записана в молекулярном виде:



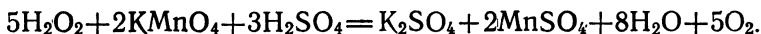
В дальнейшем при проведении опытов предлагается составлять уравнения реакций сначала в электронно-ионной форме, а потом в молекулярной, пользуясь вышеприведенной схемой.

Восстановительные свойства пероксида водорода. Для изучения восстановительных свойств пероксида водорода выполните следующие опыты.

Опыт 5. Налейте в пробирку 1—2 мл раствора перманганата калия KMnO_4 и такой же объем 0,2 н. раствора H_2SO_4 . Затем прилейте по каплям раствор пероксида водорода. Наблюдайте за исчезновением фиолетовой окраски перманганата и выделением пузырьков газа:



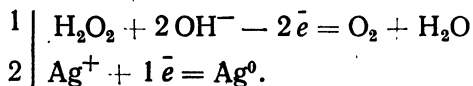
На основании этой схемы выведите уравнение



Ввиду того что настоящая реакция идет строго по уравнению, она применяется для количественного определения пероксида водорода.

Опыт 6. Налейте в пробирку 5 капель раствора нитрата серебра. Добавьте по каплям 10%-ный раствор аммиака до растворения образовавшейся мути. К полученному раствору прилейте по каплям 3%-ный раствор пероксида водорода. Выделяются мелкие частицы металлического серебра в виде темного осадка.

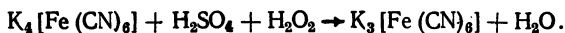
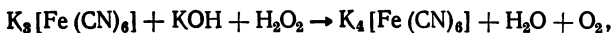
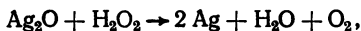
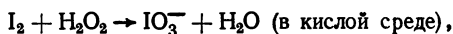
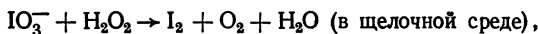
Подберите коэффициенты в этом уравнении реакции, пользуясь схемой



Обратите внимание на выделение молекулярного кислорода во всех тех реакциях, где пероксид водорода проявляет восстановительные свойства.

Упражнения

Составьте окислительно-восстановительные схемы реакций, подберите коэффициенты и напишите полные уравнения этих реакций; отметьте, в каких реакциях пероксид водорода — окислитель, в каких — восстановитель:



Часть VII

СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Давление водяного пара в мм рт. ст. при разных температурах, °С

Темпера- тура	Давление	Темпера- тура	Давление	Темпера- тура	Давление
1	4,93	11	9,84	21	18,65
2	5,29	12	10,52	22	19,83
3	5,68	13	11,23	23	21,07
4	6,10	14	11,99	24	22,38
5	6,54	15	12,79	25	23,76
6	7,01	16	13,63	16	25,21
7	7,51	17	14,53	27	26,74
8	8,05	18	15,48	28	28,35
9	8,61	19	16,48	29	30,04
10	9,21	20	17,54	30	31,82

Приложение 2

Плотность и процентный состав растворов кислот и щелочей при 18° С

%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	KOH
4	1,027	1,022	1,019	1,046	1,033
8	1,055	1,044	1,039	1,092	1,065
12	1,083	1,068	1,059	1,137	1,100
16	1,112	1,093	1,079	1,181	1,137
20	1,143	1,119	1,100	1,225	1,176
24	1,174	1,145	1,121	1,268	1,217
28	1,205	1,171	1,142	1,310	1,263
32	1,238	1,198	1,163	1,352	1,310
36	1,273	1,225	1,183	1,395	1,358
40	1,307	1,251		1,437	1,411
44	1,342	1,277		1,478	1,460
48	1,380	1,303		1,519	1,511
52	1,419	1,328		1,560	1,564
56	1,460	1,351		1,601	1,616
60	1,503	1,373		1,643	
64	1,547	1,394			
68	1,594	1,412			
72	1,640	1,429			
76	1,687	1,445			
80	1,732	1,460			
84	1,776	1,474			
88	1,808	1,486			
92	1,830	1,496			
96	1,840	1,504			
100	1,838	1,522			

Приложение 3

Степень диссоциации кислот, оснований и солей в водных растворах при 18°C

Электролит	Формула	Степень диссоциации, %	
		в 1 н. раство- рах	в 0,1 н. раство- рах
1. Кислоты			
Азотная	HNO ₃	82	92
Соляная	HCl	78	91
Бромистоводородная	HBr	—	90
Йодистоводородная	HI	—	90
Серная	H ₂ SO ₄	51	58
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	—	31
Фосфорная	H ₃ PO ₄	—	26
Сернистая	H ₂ SO ₃	—	20
Фтористоводородная	HF	—	15
Винная	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	—	13
Уксусная	CH ₃ COOH	0,4	1,3
Угольная	H ₂ CO ₃	—	0,17
Сероводородная	H ₂ S	—	0,07
Борная	H ₃ BO ₃	—	0,01
Синильная	HCN	—	0,007
2. Основания			
гидроксид калия	KOH	77	89
гидроксид натрия	NaOH	73	84
гидроксид аммония	NH ₄ OH	0,4	1,3

Приложение 4

Области перехода и цвет индикаторов

Индикатор	pK	Область перехода, pH	Изменение окраски
Метилоранж	3,7	3,1— 4,4	красная — желтая
α -Динитрофенол	4,1	2,8— 4,5	бесцветная — желтая
Метилрот	5,1	4,2— 6,3	красная — желтая
<i>m</i> -Нитрофенол	7,1	5,6— 7,6	бесцветная — желтая
Феноловый красный	7,9	6,8— 8,4	желтая — красная
Тимоловый голубой	8,9	8,0— 9,6	желтая — голубая
Фенолфталеин	9,3	8,3—10,0	бесцветная — красная

Приложение 5

Константы диссоциации и силовые показатели (pK) некоторых слабых электролитов

Электролит		Константа диссоциации K	$\text{pK} = -\lg K$
1	2	3	4
Кислоты			
Неорганические			
Азотистая	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Борная	H_3BO_3	$5,70 \cdot 10^{-10}$	9,24
ступень			

Электролит		Константа диссоциации K	$pK = -\lg K$
1	2	3	4
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
Йодноватая	HJO_3	$1,67 \cdot 10^{-1}$	0,78
Мышьяковая	N_3ASO_4		
I ступень		$3,62 \cdot 10^{-3}$	2,25
II ступень		$1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77
III ступень		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая	H_3ASO_3		
I ступень		$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
II ступень		$3 \cdot 10^{-14}$	13,52
Ортофосфорная	H_3PO_4		
I ступень		$7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
II ступень		$6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
III ступень		$2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$	1,62
Плавиковая	H_2F_2	$7,4 \cdot 10^{-3}$	3,13
Сернистая	H_2SO_3		
I ступень		$1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
II ступень		$5 \cdot 10^{-6}$	5,30
Сероводородная	H_2S		
I ступень		$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
II ступень		$1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
Синильная	HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14
Угольная	H_2CO_3		
I ступень		$4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
II ступень		$5,61 \cdot 10^{-11}$	10,35
Хромовая	H_2CrO_4		
I ступень		$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,75
II ступень		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Органические			
Винная	$H_2C_4H_4O_6$		
I ступень			
II ступень		$1,04 \cdot 10^{-3}$	2,98
Лимонная	$H_3C_6H_5O_7$	$4,55 \cdot 10^{-5}$	4,34
I ступень		$8,4 \cdot 10^{-4}$	3,08
II ступень		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
III ступень		$4 \cdot 10^{-6}$	5,40
Муравьиная	$HCOOH$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	CH_3COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
Щавелевая	$H_2C_2O_4$		
I ступень		$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,28
II ступень		$6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19
Янтарная	$H_2C_4H_4O_4$		
I ступень		$6,9 \cdot 10^{-4}$	4,16
II ступень		$2,5 \cdot 10^{-6}$	5,61
Основания			
Неорганические			
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2$		
II ступень		$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
Гидроксид кальция	$Ca(OH)_2$		
II ступень		$3 \cdot 10^{-2}$	1,50
Гидроксид свинца	$Pb(OH)_2$		
I ступень		$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
II ступень		$3 \cdot 10^{-8}$	7,62

Электролит		Константа диссоциации K	$pK = -\lg K$
1	2	3	4
Органические			
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
Бензидин	$(NH_2C_6H_4)_2$		
I ступень		$9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
II ступень		$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Пиридин	C_5H_5N	$2,04 \cdot 10^{-9}$	8,69
Хинолин	C_9H_7N	$1 \cdot 10^{-9}$	9,00
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25

Приложение 6

Средние коэффициенты активности ионов

Ионная сила	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1

Коэффициенты активности;

однозарядного иона	1	0,96	0,92	0,90	0,81	0,78
двухзарядного иона	1	0,86	0,72	0,63	0,44	0,33
трехзарядного иона	1	0,63	0,51	0,39	0,15	0,08
четырезарядного иона	1	0,56	0,30	0,19	0,04	0,01

Приложение 7

Произведения растворимости малорастворимых в воде веществ

Формула	°C	ПР	Формула	°C	ПР
Гидроксиды			Сульфиды		
$Al(OH)_3$	25	$1,9 \cdot 10^{-33}$	Ag_2S	25	$1,6 \cdot 10^{-49}$
$Co(OH)_2$	18	$1,6 \cdot 10^{-18}$	As_2S_3	18	$4,0 \cdot 10^{-29}$
$Cr(OH)_3$	17	$5,4 \cdot 10^{-31}$	CdS	18	$3,6 \cdot 10^{-29}$
$Fe(OH)_3$	18	$3,8 \cdot 10^{-38}$	$CoS(\beta)$	18	$2,0 \cdot 10^{-27}$
$Fe(OH)_2$	18	$4,8 \cdot 10^{-16}$	CuS	25	$8,5 \cdot 10^{-45}$
$Mg(OH)_2$	25	$5,0 \cdot 10^{-12}$	FeS	25	$3,7 \cdot 10^{-19}$
$Mn(OH)_2$	18	$4,0 \cdot 10^{-14}$	HgS	18	$4,0 \cdot 10^{-53}$
$Ni(OH)_2$	25	$1,6 \cdot 10^{-14}$	MnS	19	$1,4 \cdot 10^{-15}$
$Sb(OH)_3$	—	$4,0 \cdot 10^{-42}$	$NiS(\gamma)$	18	$2,0 \cdot 10^{-28}$
$Zn(OH)_2$	20	$1,0 \cdot 10^{-17}$	PbS	18	$1,1 \cdot 10^{-29}$
Галогениды			SnS	—	$1,0 \cdot 10^{-28}$
$AgCl$	25	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Sb_2S_3	—	$4,0 \cdot 10^{-29}$
$AgBr$	25	$7,7 \cdot 10^{-13}$	ZnS	25	$1,2 \cdot 10^{-23}$
AgI	25	$1,5 \cdot 10^{-16}$	Карбонаты		
$PbCl_2$	25	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Ag_2CO_3	25	$6,2 \cdot 10^{-12}$
PbI_2	25	$8,7 \cdot 10^{-9}$	$BaCO_3$	25	$8,1 \cdot 10^{-9}$
			$CaCO_3$	25	$4,8 \cdot 10^{-9}$

Формула	°C	ПР	Формула	°C	ПР
SrCO ₃	25	$1,6 \cdot 10^{-9}$	FbCrO ₄	25	$1,8 \cdot 10^{-14}$
MgCO ₃	25	$1,0 \cdot 10^{-5}$	SrCrO ₄	25	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Оксалаты			Сульфаты		
Ag ₂ C ₂ O ₄	25	$1,1 \cdot 10^{-11}$	Ag ₂ SO ₄	25	$7,7 \cdot 10^{-5}$
BaC ₂ O ₄	25	$1,2 \cdot 10^{-7}$	BaSO ₄	25	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaC ₂ O ₄	25	$2,6 \cdot 10^{-8}$	CaSO ₄	25	$6,1 \cdot 10^{-5}$
MgC ₂ O ₄	25	$8,6 \cdot 10^{-5}$	PbSO ₄	25	$2,2 \cdot 10^{-8}$
SrC ₂ O ₄	18	$5,6 \cdot 10^{-8}$	SrSO ₄	25	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Хроматы			Фосфаты		
Ag ₂ CrO ₄	25	$9,0 \cdot 10^{-12}$	Ag ₃ PO ₄	20	$1,8 \cdot 10^{-18}$
BaCrO ₄	25	$2,4 \cdot 10^{-10}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	18	$3,5 \cdot 10^{-33}$
CaCrO ₄	25	$2,3 \cdot 10^{-2}$	CaHPO ₄	25	$6 \cdot 10^{-6}$
			MgNH ₄ PO ₄	25	$2,5 \cdot 10^{-13}$

Приложение 8

Растворимость некоторых солей в г на 100 г раствора (из расчета на безводную соль)

Формула соли	Температура, °C								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
CuSO ₄	12,9	14,8	17,2	20,0	22,8	25,1	28,1	34,9	42,4
K ₂ Cr ₂ O ₇	4,4	7,5	11,1	15,4	20,6	25,9	31,2	41,1	50,5
KNO ₃	11,6	17,7	24,1	31,5	39,1	46,2	52,5	62,8	71,1
NaNO ₃	42,2	44,6	46,8	49,0	51,2	53,3	55,5	59,7	64,5
NH ₄ Cl	23,0	25,0	27,1	29,3	31,4	33,5	35,6	39,6	43,6
NaCl	26,2	26,3	26,4	26,5	26,8	27,0	27,1	27,7	28,4
NaNO ₂	41,9	43,8	45,8	47,8	49,6	51,0	52,9	57,0	62,0
K ₂ SO ₄	6,9	8,5	10,0	11,5	13,1	14,2	15,4	17,6	19,4
Al ₂ (SO ₄) ₃	23,8	25,1	26,6	28,8	31,4	34,3	37,1	42,2	47,1
NiSO ₄	21,4			29,8		33,4	35,4	38,7	43,4
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	41,4	42,2	43,0	43,8	44,8	45,8	46,8	48,8	50,8

Приложение 9

Константы нестойкости комплексных ионов

Комплексообразователь	Уравнение диссоциации комплексных ионов	K _H
Ag ⁺	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ ⇌ Ag ⁺ + 2NH ₃	$6,8 \cdot 10^{-8}$
	[Ag(CN) ₂] ⁻ ⇌ Ag ⁺ + 2CN ⁻	$1,0 \cdot 10^{-21}$
	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ²⁻ ⇌ Ag ⁺ + 2S ₂ O ₃ ²⁻	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Cd ²⁺	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ ⇌ Cd ²⁺ + 4NH ₃	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	[Cd(CN) ₄] ²⁻ ⇌ Cd ²⁺ + 4CN ⁻	$1,4 \cdot 10^{-17}$
Co ²⁺	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ ⇌ Co ²⁺ + 6NH ₃	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	[Co(SCN) ₄] ²⁻ ⇌ Co ²⁺ + 4SCN ⁻	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Cu ²⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ ⇌ Cu ²⁺ + 4NH ₃	$5,0 \cdot 10^{-10}$
	[Cu(CN) ₄] ²⁻ ⇌ Cu ²⁺ + 4CN ⁻	$5,0 \cdot 10^{-28}$
Fe ³⁺	[Fe(CN) ₆] ³⁻ ⇌ Fe ³⁺ + 6CN ⁻	$1,0 \cdot 10^{-44}$
Fe ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ ⇌ Fe ²⁺ + 6CN ⁻	$1,0 \cdot 10^{-37}$

Комплексо- образователь	Уравнение диссоциации комплексных ионов	K_H
Hg^{2+}	$[HgI_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4I^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
Ni^{2+}	$[Hg(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4NH_3$	$5,2 \cdot 10^{-20}$
	$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 6NH_3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
	$[Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4CN^-$	$5,0 \cdot 10^{-16}$
Zn^{2+}	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
	$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	$2,0 \cdot 10^{-17}$

Приложение 10

Ионное произведение воды при различной температуре

$t, ^\circ C$	0	10	20	30	40	50	60	100
$K_B \cdot 10^{14}$	0,11	0,29	0,68	1,47	2,92	5,47	9,61	59,0

Приложение 11

Стандартные энтальпии образования (ΔH_f^{298}) и стандартные энтропии (S^{298}) ряда веществ

Вещество	Состояние	ΔH_f^{298} , ккал/моль	S_{298}^0 , кал/моль·град	Вещество	Состояние	ΔH_f^{298} , ккал/моль	S_{298}^0 , кал/моль·град
Ag^+	р-р	+ 25,23	17,4	Cu_2O	к	- 40,0	22,4
$AgCl$	к	- 30,3	23,0	Cu_2S	к	- 19,6	28,5
Al	к	0	6,8	Fe	к	0	6,5
$AlCl_3$	к	-166,2	26,6	FeO	к	- 63,7	14,0
AlF_3	к	-356	15,8	FeS	к	- 22,7	14,4
AlN	к	- 76	4,8	$FeSO_4$	к	-221,3	25,7
AlP	к	- 10		Fe_2O_3	к	-196,5	20,9
$AlSb$	к	- 23		Fe_3O_4	к	-266,9	36,2
Al_2O_3	к	-399,1	12,2	GeO	к	- 61,0	
Al_4C_3	к	- 46,7	31,3	GeO_2	к	-129,0	1,25
BN	к	- 60	3,5	H_2	г	0	31,2
B_2O_3	к (стекло)	-301	18,6	H_2O	г	- 57,8	45,1
B_2O_3	к	-305	12,9	H_2O	ж	- 68,3	16,8
BeO	к	-143,1	3,4	I_2	г	+ 14,88	62,25
C	к (графит)	0	1,4	HI	г	+ 6,2	49,4
C	к (алмаз)	+ 0,45	0,57	$GaAs$	к	- 18	
CO	г	- 26,46	47,3	GaP	к	- 25	
Cu	к	0	7,97	$GaSb$	к	- 10	
$CuCO_3$	к	-142,2	21,1	$InAs$	к	- 15	
$CuCl$	к	- 32	22	InP	к	- 20	
$CuCl_2$	к	- 41,2	28	$InSb$	к	- 4	
CuI	к	- 16	23	KCl	к	-104,2	19,7
CuO	к	- 37,1	10,4	$KClO_3$	к	- 93,5	34,2

Вещество	Состояние	$\Delta H_f^{0,298}$, ккал/моль	S_{298}^0 , кал/моль·град	Вещество	Состояние	$\Delta H_f^{0,298}$, ккал/моль	S_{298}^0 , кал/моль·град
KF	к	-135,5	15,9	NO ₂	г	+ 8,091	57,5
Mg	к	0	7,8	N ₂ O ₄	г	+ 2,309	72,7
MgCO ₃	к	-266,0	15,7	HNO ₃	ж	- 41,4	17,4
MgCl ₂	к	-153,2	21,4	NaCl	к	- 98,23	13,8
MgO	к	-143,8	6,4	NaF	к	-136,0	15,3
CO ₂	г	- 94,5	51,1	NaOH	к	-102,3	32,5
C ₂ H ₂	г	+ 52,2	48,0	Na ₂ CO ₃	к	-271,0	49,0
C ₂ H ₄	г	+ 12,5	52,4	O ₂	г	0	57,1
C ₂ H ₆	г	- 20,24	54,8	O ₃	г	+ 34,1	39,8
C ₆ H ₆	г	+ 19,82	63,3	PCl ₃	к	- 73,2	50,4
CH ₄	г	- 17,89	44,5	PCl ₅	к	- 95,4	32,5
CH ₃ OH	ж	- 57,0	30,3	PH ₃	г	+ 4,1	15,5
Ca	к	0	10,0	P ₂ O ₅	к	-370	11,6
CaC ₂	к	- 14,1	16,8	Pb	к	0	10,4
CaCO ₃	к	-288,45	22,2	PbO	к (красный)	- 52,4	15,6
CaF ₂	к	-290,3	16,5	PbO	к (желтый)	- 52,1	7,6
CaO	к	-151,96	9,5	S	к	0	59,2
Ca(OH) ₂	к	-235,8	17,4	SO ₂	г	- 70,94	61,2
CaSO ₄	к	-342,4	25,5	SO ₃	г	- 94,45	37,5
Cl ₂	г	0	53,3	H ₂ SO ₄	ж	-194,1	13,5
Cl ₂	р	-40,0	13,6	SnO	к	- 68,4	11,6
HCl	г	-22,06	44,6	SnO ₂	к	-138,7	15,6
Mg(OH) ₂	к	-221,0	15,1	TiCl ₃	к	- 49	10,4
Mg ₃ N ₂	к	-110,3	21,0	ZnO	к	- 83,2	15,6
N ₂	г	0	45,8	ZnS	к	- 48,5	22,3
NH ₃	г	- 11,04	46,0	ZnSe	к	- 31	18,9
NH ₄ Cl	к	- 75,38	22,6	ZnTe	к	- 29	
NO	г	+ 21,6	50,3				

Приложение 12

Теплоты растворения некоторых солей в воде

Соль	Число молей H ₂ O на 1 моль соли	t, °C	Q _{раств.} , ккал/моль
KCl	200	20	- 4,37
KNO ₃	400	15	- 8,67
CuSO ₄	400	18	+15,80
CuSO ₄ ·5H ₂ O	400	18	- 2,75
Na ₂ CO ₃	1000	25	+ 5,61
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	400	12	-16,1

Стандартные потенциалы восстановления E° , В. Окислитель + ne = восстановитель
по отношению к потенциалу водородного электрода при 25°C;

↓ — насыщенный раствор, ↑ — раствор, насыщенный газом при давлении 1 атм

Элемент	Реакция	E° , В
Ag	$Ag^+ + e^- = Ag\downarrow$ $AgBr\downarrow + e^- = Ag\downarrow + Br^-$ $AgCl\downarrow + e^- = Ag\downarrow + Cl^-$ $Ag_2CrO_4\downarrow + 2e^- = 2Ag\downarrow + CrO_4^{2-}$ $AgI\downarrow + e^- = Ag\downarrow + I^-$ $Ag(CN)_2^- + e^- = Ag\downarrow + 2CN^-$ $AgCN\downarrow + e^- = Ag\downarrow + CN^-$ $Ag_2S\downarrow + 2e^- = 2Ag\downarrow + S^{2-}$	+0,80 +0,55 +0,22 +0,45 —0,15 —0,31 —0,02 —0,70
Al	$Al^{3+} + 3e^- = Al\downarrow$ $AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Al\downarrow + 4OH^-$ $Al(OH)_3\downarrow + 3e^- = Al\downarrow + 3OH^-$ $AlF_6^{3-} + 3e^- = Al\downarrow + 6F^-$	—1,66 —2,35 —2,31 —2,07
Au	$Au^{3+} + 3e^- = Au\downarrow$ $Au^{3+} + 2e^- = Au^+$ $Au^+ + e^- = Au\downarrow$ $AuCl_4^- + 3e^- = Au\downarrow + 4Cl^-$	+1,50 +1,41 +1,50 +1,00
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba\downarrow$	—2,90
Be	$Be^{2+} + 2e^- = Be\downarrow$	—1,85
Br	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$ $Br_3^- + 2e^- = 3Br^-$ $2HBrO + 2H^+ + 2e^- = Br_2 + 2H_2O$ $2BrO^- + 2H_2O + 2e^- = Br_2 + 4OH^-$ $HBrO + H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$ $BrO^- + H_2O + 2e^- = Br^- + 2OH^-$ $BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- = HBrO + 2H_2O$ $BrO_3^- + 2H_2O + 4e^- = BrO^- + 4OH^-$ $2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Br_2 + 6H_2O$ $2BrO_3^- + 6H_2O + 10e^- = Br_2 + 12OH^-$ $BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$ $BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Br^- + 6OH^-$	+1,09 +1,05 +1,60 +0,45 +1,34 +0,76 +1,45 +0,54 +1,52 +0,50 +1,45 +0,61
C	$C\downarrow + 4H^+ + 4e^- = CH_4\uparrow$ $C_2H_2\uparrow + 2H^+ + 2e^- = C_2H_4\uparrow$ $C_2H_4\uparrow + 2H^+ + 2e^- = C_2H_6\uparrow$ $CH_3OH + 2H^+ + 2e^- = CH_4\uparrow + H_2O$ $C_2H_5OH + 2H^+ + 2e^- = C_2H_4\uparrow + H_2O$ $HCHO + 2H^+ + 2e^- = CH_3OH$ $CH_3CHO + 2H^+ + 2e^- = C_2H_5OH$ $HCOOH + 2H^+ + 2e^- = HCHO$ $CH_3COOH + 2H^+ + 2e^- = CH_3CHO$ $2CO_2\uparrow + 2H^+ + 2e^- = H_2C_2O_4$	+0,13 +0,73 +0,52 +0,59 +0,46 +0,19 +0,19 —0,01 —0,12 —0,49

Элемент	Р е а к ц и я	E°, В
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}\downarrow$ $\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow + 2\bar{e} = \text{Ca}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-2,87 -3,03
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}\downarrow$	-0,40
Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Ce}\downarrow$	-2,40
Cl	$\text{Cl}_2\uparrow + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ $2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$ $2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\bar{e} = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+1,36 +1,63 +0,40 +1,50 +0,88 +1,63 +1,56 +1,45 +0,66 +0,33 +1,47 +0,63 +1,19 +0,36 +1,39 +1,38 +0,56
Co	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$ $\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Co}\downarrow$ $\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}\downarrow$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \bar{e} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 2\bar{e} = \text{Co}\downarrow + 6\text{NH}_3\uparrow$	+1,84 +0,33 -0,28 +0,10 -0,42
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}\downarrow$ $\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\bar{e} = \text{Cr}\downarrow + 3\text{OH}^-$ $\text{Cr}(\text{OH})_2\downarrow + 2\bar{e} = \text{Cr}\downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}\downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$ $\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr}\downarrow$	-0,74 -0,41 -1,30 -1,40 -1,20 +1,33 -0,13 +0,91
Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}\downarrow$	-2,91
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}\downarrow$ $\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}\downarrow$ $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \bar{e} = \text{CuBr}\downarrow$ $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \bar{e} = \text{CuCl}\downarrow$ $\text{CuCl}\downarrow + \bar{e} = \text{Cu}\downarrow + \text{Cl}^-$ $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \bar{e} = \text{CuI}\downarrow$ $\text{CuBr}\downarrow + \bar{e} = \text{Cu}\downarrow + \text{Br}^-$ $\text{CuI}\downarrow + \bar{e} = \text{Cu}\downarrow + \text{I}^-$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3\uparrow$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \bar{e} = \text{Cu}\downarrow + 2\text{NH}_3\uparrow$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}\downarrow + 4\text{NH}_3\uparrow$	+0,34 +0,52 +0,15 +0,64 +0,54 +0,14 +0,86 +0,03 -0,19 -0,01 -0,12 -0,07

Элемент	Реакция	E°, В
F	$F_2\uparrow + 2\bar{e} = 2F^-$	+2,87
Fe	$Fe^{2+} + \bar{e} = Fe^{2+}$ $Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe\downarrow$ $Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe\downarrow$ $Fe(CN)_6^{3-} + \bar{e} = Fe(CN)_6^{4-}$ $Fe(OH)_3\downarrow + \bar{e} = Fe(OH)_2\downarrow + OH^-$ $Fe(OH)_2\downarrow + 2\bar{e} = Fe\downarrow + 2OH^-$ $FeS\downarrow + 2\bar{e} = Fe\downarrow + S^{2-}$ $Fe_2S_3\downarrow + 2\bar{e} = 2FeS\downarrow + S^{2-}$ $FeCO_3\downarrow + 2\bar{e} = Fe\downarrow + CO_3^{2-}$	+0,77 —0,04 —0,44 +0,36 —0,56 —0,88 —0,98 —0,67 —0,76
Ge	$Ge^{2+} + 2\bar{e} = Ge\downarrow$	0,00
H	$2D^+ + 2\bar{e} = D_2\uparrow$ $2H^+ + 2\bar{e} = H_2\uparrow$ $2H^+ (10^{-7}M) + 2\bar{e} = H_2\uparrow$ $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$ $H^+ + \bar{e} = H\uparrow$ $1/2H_2\uparrow + \bar{e} = H^-$	—0,0034 ±0,000 —0,41 —0,83 +1,77 —2,10 —2,25
Hg	$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg\downarrow$ $Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = Hg\downarrow$ $2Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = Hg_2^{2+}$ $Hg_2Cl_2\downarrow + 2\bar{e} = 2Hg\downarrow + 2Cl^-$	+0,85 +0,79 +0,91 +0,2680
I	$I_2\downarrow + 2\bar{e} = 2I^-$ $I_3^- + 2\bar{e} = 3I^-$ $2HIO + 2H^+ + 2\bar{e} = I_2\downarrow + 2H_2O$ $2IO^- + H_2O + 2\bar{e} = I_2\downarrow + 4OH^-$ $HIO + H^+ + 2\bar{e} = I^- + H_2O$ $IO^- + H_2O + 2\bar{e} = I^- + 2OH^-$ $IO_3^- + 5H^+ + 4\bar{e} = HIO + 2H_2O$ $IO_3^- + 2H_2O + 4\bar{e} = IO^- + 4OH^-$ $2IO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} = I_2\downarrow + 6H_2O$ $2IO_3^- + 6H_2O + 10\bar{e} = I_2\downarrow + 12OH^-$ $IO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} = I^- + 3H_2O$ $IO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e} = I^- + 6OH^-$	+0,54 +0,55 +1,45 +0,45 +0,99 +0,49 +1,14 +0,14 +1,19 +0,21 +1,08 +0,26
K	$K^+ + \bar{e} = K\downarrow$	—2,93
La	$La^{3+} + 3\bar{e} = La\downarrow$	—2,52
Li	$Li^+ + \bar{e} = Li\downarrow$	—3,03
Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg\downarrow$ $Mg(OH)_2\downarrow + 2\bar{e} = Mg\downarrow + 2OH^-$	—2,37 —2,69

Элемент	Реакция	E°, В
Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn\downarrow$	-1,19
	$Mn^{3+} + \bar{e} = Mn^{2+}$	+1,51
	$MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2\bar{e} = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
	$MnO_2\downarrow + 2H_2O + 2\bar{e} = Mn(OH)_2\downarrow + 2OH^-$	-0,05
	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = MnO_2\downarrow + 2H_2O$	+2,26
	$MnO_4^- + \bar{e} = MnO_4^{2-}$	+0,56
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e} = MnO_2\downarrow + 2H_2O$	+1,69
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} = MnO_2\downarrow + 4OH^-$	+0,60
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
	$Mn(OH)_3\downarrow + \bar{e} = Mn(OH)_2\downarrow + OH^-$	+0,1
	$Mn(OH)_2\downarrow + 2\bar{e} = Mn\downarrow + 2OH^-$	-1,55
	$MnCO_3\downarrow + 2\bar{e} = Mn\downarrow + CO_3^{2-}$	-1,48
N	$N_2\uparrow + 4H_2O + 2\bar{e} = NH_2OH + 2OH^-$	-3,04
	$N_2\uparrow + 4H_2O + 4\bar{e} = N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16
	$N_2\uparrow + 8H^+ + 6\bar{e} = 2NH_4^+$	+0,26
	$N_2\uparrow + 8H_2O + 6\bar{e} = 2NH_4OH + 6OH^-$	-0,76
	$N_2H_4 + 4H_2O + 2\bar{e} = 2NH_4OH + 2OH^-$	+0,10
	$NH_2OH + 2H_2O + 2\bar{e} = NH_4OH + 2OH^-$	+0,42
	$HNO_2 + H^+ + \bar{e} = NO\uparrow + H_2O$	+0,99
	$NO_2^- + H_2O + \bar{e} = NO\uparrow + 2OH^-$	-0,46
	$2HNO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = N_2O\uparrow + 3H_2O$	+1,29
	$2HNO_2 + 6H^+ + 6\bar{e} = N_2\uparrow + 4H_2O$	+1,44
	$2NO_2^- + 4H_2O + 6\bar{e} = N_2\uparrow + 8OH^-$	+0,41
	$HNO_2 + 7H^+ + 6\bar{e} = NH_4^+ + 2H_2O$	+0,86
	$NO_2^- + 6H_2O + 6\bar{e} = NH_4OH + 7OH^-$	+0,15
	$N_2O\uparrow + 2H^+ + 2\bar{e} = N_2\uparrow + H_2O$	+1,77
	$N_2O\uparrow + H_2O + 2\bar{e} = N_2\uparrow + 2OH^-$	+0,94
	$2NO\uparrow + 4H^+ + 4\bar{e} = N_2\uparrow + 2H_2O$	+1,68
	$2NO\uparrow + 2H_2O + 4\bar{e} = N_2\uparrow + 4OH^-$	+0,85
	$N_2O_4\uparrow + 2H^+ + 2\bar{e} = 2HNO_2$	+1,07
	$N_2O_4\uparrow + 2\bar{e} = 2NO_2^-$	+0,88
N	$N_2O_4\uparrow + 8H^+ + 8\bar{e} = N_2\uparrow + 4H_2O$	+1,35
	$N_2O_4\uparrow + 4H_2O + 8\bar{e} = N_2\uparrow + 8OH^-$	+0,53
	$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} = HNO_2 + H_2O$	+0,94
	$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} = NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
	$NO_3^- + 2H^+ + \bar{e} = NO_2\uparrow + H_2O$	+0,80
	$NO_3^- + H_2O + \bar{e} = NO_2\uparrow + 2OH^-$	-0,86
	$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} = NO\uparrow + 2H_2O$	+0,96
	$NO_3^- + 2H_2O + 3\bar{e} = NO\uparrow + 4OH^-$	-0,14
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} = N_2\uparrow + 6H_2O$	+1,24
	$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
	$NO_3^- + 7H_2O + 8\bar{e} = NH_4OH + 9OH^-$	-0,12
	$2NO_3^- + 4H^+ + 2\bar{e} = N_2O_4\uparrow + 2H_2O$	+0,80
Na	$Na^+ + \bar{e} = Na\downarrow$	-2,71
Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni\downarrow$	-0,23
	$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2\bar{e} = Ni\downarrow + 6NH_3\uparrow$	-0,48
O	$O_2\uparrow + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$	+1,23
	$O_2\uparrow + 4H^+ + (10^{-7}M) + 4\bar{e} = 2H_2O$	+0,82
	$O_2\uparrow + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$	+0,40
	$O_2\uparrow + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O_2$	+0,68
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$	+1,77
	$O_3\uparrow + 2H^+ + 2\bar{e} = O_2\uparrow + H_2O$	+2,07
	$O_3\uparrow + H_2O + 2\bar{e} = O_2\uparrow + 2OH^-$	+1,24

Элемент	Реакция	E° , В
P	$P\downarrow + 3H_2O + 3\bar{e} = PH_3\uparrow + 3OH^-$ $P\downarrow + 3H^+ + 3\bar{e} = PH_3\uparrow$ $H_3PO_2 + H^+ + \bar{e} = P\downarrow + 2H_2O$ $H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_3PO_3 + H_2O$ $H_3PO_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_3PO_2 + H_2O$ $HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} = H_2PO_2^- + 3OH^-$	—0,89 +0,06 —0,51 —0,28 —0,50 —1,57
Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb\downarrow$ $Pb^{4+} + 2\bar{e} = Pb^{2+}$ $Pb^{4+} + 4\bar{e} = Pb\downarrow$ $PbO_2\downarrow + 4H^+ + 2\bar{e} = Pb^{2+} + 2H_2O$ $PbO_2\downarrow + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e} = PbSO_4\downarrow + 2H_2O$ $PbO_3^{2-} + H_2O + 2\bar{e} = PbO_2^{2-} + 2OH^-$ $PbO_2\downarrow + H_2O + 2\bar{e} = Pb\downarrow + 2OH^-$ $PbCl_2\downarrow + 2\bar{e} = Pb\downarrow + 2Cl^-$ $PbBr_2\downarrow + 2\bar{e} = Pb\downarrow + 2Br^-$ $PbI_2\downarrow + 2\bar{e} = Pb\downarrow + 2I^-$ $PbSO_4 + 2\bar{e} = Pb\downarrow + SO_4^{2-}$	—0,13 +1,80 +0,84 +1,46 +1,68 +0,20 +0,25 —0,27 —0,28 —0,37 —0,36
Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt\downarrow$ $PtCl_4^{2+} + 2\bar{e} = Pt\downarrow + 4Cl^-$ $PtCl_6^{2-} + 2\bar{e} = PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+1,20 +0,73 +0,70
Rb	$Rb^+ + \bar{e} = Rb\downarrow$	—2,93
S	$S\downarrow + 2\bar{e} = S^{2-}$ $S\downarrow + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2S\uparrow$ $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e} = 2S\downarrow + 3H_2O$ $S_4O_6^{2-} + 2\bar{e} = 2S_2O_3^{2-}$ $2H_2SO_3 + 2H^+ + 4\bar{e} = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$ $SO_3^{2-} + 3H_2O + 4\bar{e} = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$ $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = H_2SO_3 + H_2O$ $2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} = S_2O_4^{2-} + 4OH^-$ $SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} = SO_3^{2-} + 2OH^-$ $2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$ $2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8\bar{e} = S_2O_3^{2-} + 10OH^-$ $SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} = S\downarrow + 4H_2O$ $SO_4^{2-} + 4H_2O + 6\bar{e} = S\downarrow + 8OH^-$ $S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} = 2SO_4^{2-}$ $2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = S_2O_4^{2-} + 2H_2O$ $2H_2SO_3 + H^+ + 2\bar{e} = HS_2O_4^- + 2H_2O$ $H_2SO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} = S\downarrow + 3H_2O$	—0,48 +0,14 +0,50 +0,09 +0,40 —0,58 +0,17 —1,12 —0,93 +0,29 —0,76 +0,36 —0,75 +2,00 —0,22 —0,08 +0,45
Se	$Se\downarrow + 2\bar{e} = Se^{2-}$ $Se\downarrow + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2Se\uparrow$ $H_2SeO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} = Se\downarrow + 3H_2O$	—0,92 —0,40 +0,74
Si	$Si\downarrow + 4H^+ + 4\bar{e} = SiH_4\uparrow$ $Si\downarrow + 4H_2O + 4\bar{e} = SiH_4\uparrow$ $SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4\bar{e} = Si\downarrow + 4OH^-$ $SiO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = Si\downarrow + 2H_2O$ $SiF_6^{2-} + 4\bar{e} = Si\downarrow + 6F^-$	+0,10 —0,73 —1,70 —0,86 —1,20

Элемент	Реакция	E°, В
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}\downarrow$ $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$ $\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} = \text{Sn}\downarrow$ $\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Sn}\downarrow + 3\text{OH}^-$ $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\bar{e} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	—0,14 +0,15 +0,01 —0,91 —0,92
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}\downarrow$	—2,89
Te	$\text{Te}\downarrow + 2\bar{e} = \text{Te}^{2-}$ $\text{Te}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te}\uparrow$	—1,14 —0,71
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}\downarrow$ $\text{Ti}^{3+} + \bar{e} = \text{Ti}^{2+}$ $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Ti}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{TiO}^{3+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{TiF}_6^{2-} + 4\bar{e} = \text{Ti}\downarrow + 6\text{F}^-$ $\text{TiO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Ti}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	—1,63 —0,37 —0,89 +0,10 —1,19 —0,86
U	$\text{U}^{3+} + 3\bar{e} = \text{U}\downarrow$ $\text{U}^{4+} + \bar{e} = \text{U}^{3+}$	—1,80 —0,64
V	$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V}\downarrow$ $\text{V}^{3+} + \bar{e} = \text{V}^{2+}$	—1,20 —0,26
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}\downarrow$ $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} = \text{Zn}\downarrow + 4\text{CN}^-$ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}\downarrow + 4\text{NH}_3\uparrow$ $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\bar{e} = \text{Zn}\downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Zn}\downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{ZnCO}_3\downarrow + 2\bar{e} = \text{Zn}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{ZnS}\downarrow + 2\bar{e} = \text{Zn}\downarrow + \text{S}^{2-}$	—0,76 —1,26 —1,04 —1,25 —1,22 —1,06 —1,42

Приложение 14

Растворы солей в ящике-штативе (всего 48 склянок с капельными пипетками)

№	1-й ряд	№	2-й ряд	№	3-й ряд	№	4-й ряд
1	NaNO_2	1	KBr	1	NH_4CNS	1	ZnCl_2
2	NaNO_3	2	KCl	2	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
3	NaCH_3COO	3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	3	BaCl_2	3	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
4	Na_2SO_3	4	K_2CrO_4	4	CaCl_2	4	SbCl_3
5	Na_2SO_4	5	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	5	MgCl_2	5	CdSO_4
6	Na_2CO_3	6	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	6	CuSO_4	6	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
7	NaCl	7	KMnO_4	7	CuCl_2	7	SrCl_2
8	Na_3PO_4	8	NH_4Cl	8	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	8	FeCl_3
9	Na_2HPO_4	9	$\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{конц}}$	9	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	9	MnSO_4
10	NaH_2PO_4	10	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10	SnCl_2	10	NiSO_4
11	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	11	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	11	SnCl_4	11	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
12	KI	12	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	12	ZnSO_4	12	CoCl_2

Некоторые указания по использованию электроэнергии

Практикум снабжается пятью видами токов. Первый ток — трехфазный переменный напряжением 220/127 В. На щитках лабораторных столов клеммы для снятия его окрашены в желтый, зеленый и красный цвета.

Второй ток — однофазный переменный напряжением 127 В — подается в розеточные группы и для освещения вытяжных шкафов.

Третий, четвертый и пятый токи — обезличенные. По требованию дежурного лаборанта по любому из каналов этих токов может быть дан переменный ток напряжением 220/110 В или постоянный 24—35 В. Клеммы для снятия этих токов окрашены в красный, оранжевый и синий цвета. Цвета других клемм на щитках лабораторных столов практикума означают: а) белый цвет — земля; б) черный цвет — нулевой провод.

При использовании электрической энергии в практикуме запрещается: 1) изменять проводники с поврежденной изоляцией; 2) оставлять включенные электропотребители без присмотра; 3) использовать электронагреватели без подложенных под них термозоляционных прокладок; 4) работать с незаземленным электрооборудованием.

По окончании работы необходимо отключить прибор и снять напряжение со щитка лабораторного стола.

При работе с электропотребителями необходимо соблюдать максимальную осторожность; неаккуратность, невнимательность, недостаточное знакомство с приборами могут повлечь за собой несчастный случай.

Приложение 16

Пользование вытяжным шкафом (тягой)

1. Поворотом по часовой стрелке так называемого крана-панели включите тягу.
2. При работе с тяжелыми газами верхнее отверстие вытяжного шкафа перекрывают поворотом рукоятки клапана влево; при работе же с легкими газами, наоборот, верхнее отверстие открывают, а нижнее перекрывают (за редким исключением с разрешения преподавателя) поднимают не выше 20 см.
3. По окончании работы тягу выключают и дверки ее закрывают полностью.

Приложение 17

Из инструкции по пользованию санитарными приборами и водоразборной арматурой в лабораториях

1. При пользовании кранами-смесителями первым открывают кран холодной воды.
2. Не допускайте слива в канализацию жидкостей, нагретых до температуры выше 50°С, особенно в канализационные системы, оборудованные винилпластиковыми трубопроводами.
3. После пользования кранами не оставляйте их открытыми и закрывайте без больших усилий.
4. Не сливайте в умывальники и мойки воду с твердыми остатками, бумагой, песком.

Работа с газом

1. Чтобы зажечь газ, сначала приготовьте зажженную спичку, затем открывайте газовый кран.
2. Не допускайте быстрого открывания крана подачи газа, кран открывайте постепенно.
3. При регулировке пламени горелки прибавляйте сначала газ, потом воздух; при убавлении сначала убавляйте воздух, затем газ.
4. При отрыве пламени или потухании горелки немедленно закройте газовый кран.
5. При появлении запаха газа в помещении немедленно закройте краны у приборов и на газопроводе, не зажигайте спички, не курите, не включайте свет, проветрите помещение и немедленно вызовите слесаря-сантехника.
6. Присоединение горелок при помощи резиновых шлангов разрешается только для специальных переносных лабораторных горелок. При этом соблюдайте следующие правила: соединительные резиновые шланги не должны проходить через двери, окна и проч.; длина резиновых соединительных шлангов не должна превышать 2 м.

концы резиновых шлангов, надетые на наконечники, должны зажиматься плотно хомутами.

7. Категорически запрещается во время работы газовых горелок оставлять горелку без присмотра.

8. Окончив работу или уходя из лаборатории, закройте все газовые краны на рабочих столах и перекройте общую лабораторную подводку.

9. Категорически запрещается производить какие-либо ремонтные работы и устранять неисправности самим сотрудникам.

Приложение 18

Предметы настенной аптечки в лаборатории

№	Наименование	Примечание
1	Амидопирин 0,25	жаропонижающее, болеутоляющее
2	Анальгин 0,25	
3	Валидол 0,06	при острых болях в области сердца
3	Марганцовокислый калий (калий перманганат) кристаллический	применяют в виде раствора для промывания ран, полоскания рта и горла
4	Кислота борная	для полоскания рта, промывания глаз (одну чайную ложку растворить в стакане воды)
5а	Кислота уксусная (1—2%-ный раствор)	»
5б	Кислота лимонная (1—2%-ный раствор)	»
6	Настойка валерианы 15 мм (15 г)	успокаивающее средство при нервном возбуждении (по 20—30 капель)
7	Раствор аммиака 1 мл	как раздражающее кожу для дыхания при обмороке, угаре
8	Раствор йода спиртовый (5%-ный)	наружное антисептическое средство; для смазывания ран
9	Сода питьевая в порошке	
10	Аспирин	
11	Кодеин	
12	Этиловый спирт	для промывания ран
13	Вазелин борный	для смазывания кожи — антисептическое средство
14	Бинт стерильный	для перевязки
15	Пакет перевязочный первой помощи индивидуальный с ватно-марлевой подушечкой	для перевязки
16	Вата	
17	Лейкопластырь бактерицидный	для лечения ссадин, небольших ран
18	Жгут резиновый	для временной остановки кровотечения
19	Пипетки глазные	
20	Ванночка глазная	
21	Напальчники резиновые	
22	Термометр	
23	Чистая кружка	
24	Ножницы	
25	Чистое полотенце	
26	Кусок туалетного мыла	
27	Мазь «Оксикорт»	
28	Универсальное противоядие	

Приложение 19

Микротермостат МТ-03.

Микротермостат (рис. 136) предназначен для поддержания постоянной температуры (30—110° С) в нескольких пробирках, которые помещаются в специальный

стеклянный стакан 4 с пробирками 3. На его наружные стенки нанесена прозрачная токопроводящая пленка, на которую подается электрическое напряжение по двум металлическим полоскам. Теплота, выделяющаяся при прохождении тока через пленку, нагревает стенки стакана и налитую в него воду. Стакан вставляется в углубление 5 на верхней части термостата так, чтобы две контрольные метки находились против металлических полос на стакане. При таком положении стакана к металлическим полоскам через расположенные в углублении контакты подается электрический ток. В стакан опускается металлическая пластина с пружиной, которая вибрирует под действием переменного магнитного поля, создаваемого под дном стакана электромагнитом, и тем самым перемешивает жидкость в стакане. В стакан вставляется держатель пробирок, контрольный термометр 2 и специальный датчик температуры 1, соединяющийся проводом с электронным мостом и усилителем прибора.

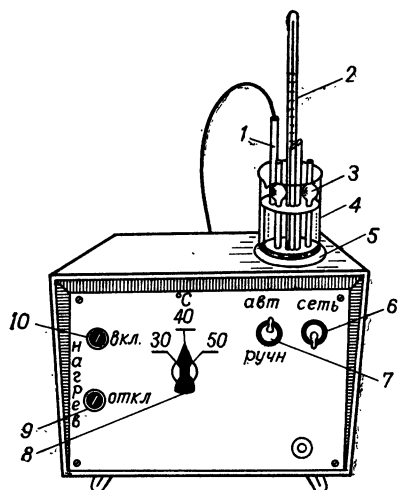


Рис. 136. Микротермостат МТ-03

Датчик ввинчивается в верхнюю часть держателя пробирок. Сопротивление датчика зависит от температуры. Оно включено в схему электронного моста, который через реле отключает ток для нагревания стакана при достижении определенной величины сопротивления, соответствующей нужной температуре. При охлаждении воды в стакане, а следовательно, и самого датчика сопротивление изменяется, наступает разбаланс моста и через реле снова включается ток для нагревания стакана. Периодическое включение и выключение нагревающего стакана тока поддерживает в стакане постоянную температуру воды. Нужная температура (30, 40 или 50°С) устанавливается переключателем 8. При включении нагревателя загорается красная лампа 10, при отключении нагревателя загорается зеленая лампа 9.

Тумблер 6 служит для включения термостата. Соседний тумблер 7 предназначен для выбора режима работ. В положении переключателя «авт» термостат автоматически поддерживает ту температуру, которая задана переключателем. В положении «ручн» нагреватель включен постоянно, и нужная температура достигается включением или отключением от руки прибора при помощи тумблера 7. При продолжительном включении переключателя «ручн» вода в стакане может закипеть, прибор перегреется и будет испорчен.

Порядок работы на микротермостате МТ-03.

1. Проверьте заземление прибора.
2. Налейте в стакан воду так, чтобы держатель пробирок был не менее чем на 1 см под водой.
3. Проверьте, установлен ли стакан в углублении на верхней части прибора так, чтобы контакты касались токопроводящих полосок на стенке стакана; полоски должны находиться рядом с метками, нанесенными на пластмассовое кольцо углубления.
4. Установите переключателем нужную температуру. Следует начинать работать с низких температур, постепенно переходя к более высоким.
5. Переключатель переведите в положение «авт».
6. Тумблером 6 включите прибор. При этом сперва включается зеленая лампа. Когда прибор прогреется (через 1 мин), включится красная лампа. По достижении требуемой температуры красная лампа погаснет и включится зеленая лампа. Как только температура в стакане понизится в результате охлаждения, снова включится красная лампа. Поочередное включение ламп свидетельствует о нормальной работе термостата.
7. Проверьте температуру воды в стакане по термометру 2. Температура должна быть близка к 30, 40, или 50°С в зависимости от положения переключателя.
8. Запишите точно температуру воды в стакане по термометру 2 и для расчетов пользуйтесь именно этой температурой, а не температурой, на которую установлен термостат переключателем.
9. После проведения опыта при одной температуре переключателем установите следующую температуру и далее поступайте, как было списано выше.

Примечание: термостатом можно поддерживать постоянной только температуру, которая не менее чем на 5° выше окружающей комнатной.

Введение

Рузавин Г. И. Методы научного исследования. М., Мысль, 1974.

Часть I

Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. 10-е изд. М., Химия 1973.

Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа, 4-е изд. Л., Химия, 1964.

Костин Н. В. Техника безопасности работы в химических лабораториях. М., Изд-во Моск. ун-та, 1966.

Голь М. М. Руководство по основам стеклотрунного дела, 2-е изд. Л., Химия, 1974.

Часть II

Спирidonов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., Изд-во Моск. ун-та, 1970.

Сквайрс Д. Практическая физика. М., Мир, 1971.

Деденко Л. Г., Керженцев В. В. Математическая обработка и оформление результатов эксперимента. М., Изд-во Моск. ун-та, 1977.

Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений, 3-е изд. Л., Наука, 1968.

Терентьев А. П., Яновская Л. Я. Химическая литература и пользование ею. М., Химия. 1964.

Части III—VII

Общая химия. 2-е изд. Под ред. Е. М. Соколовской, Г. Д. Вовченко, Л. С. Гузеев. М., Изд-во Моск. ун-та, 1980.

Глинка Н. Л. Общая химия, 20-е изд. Л., Химия, 1978.

Киреев В. А. Краткий курс физической химии, 4-е изд. М., Химия, 1969.

Зайцев О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1973.

Третьяков Ю. Д., Зайцев О. С. Программированное пособие по общей химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1971.

Третьяков Ю. Д., Зайцев О. С. Программированное пособие по общей и неорганической химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1975.

Соколовская Е. М., Зайцев О. С., Дитятков А. А. Программированные задачи по общей химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1977.

Витинг Л. М., Резницкий Л. А. Задачи и упражнения по общей химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976.

Надеинский Б. П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии, 3-е изд. М., Высшая школа, 1959.

Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М., Высшая школа, 1970.

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М., Высшая школа, 1970.

Кемпбелл Д. Современная общая химия, т. 1—3. М., Мир, 1975.

Неницеску К. Общая химия. М., Мир, 1969.

Некрасов Б. М. Основы общей химии, 3-е изд. М., Химия, 1973, т. 1, 2.

Ахметов Н. С. Неорганическая химия, 2-е изд. М., Высшая школа, 1975.

Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия, т. 1—3. М., Мир, 1969.

Рем и Г. Курс неорганической химии. М., Мир, 1972—1974, ч. 1—2.

- Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. М., Мир, 1968.
- Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., Мир, 1968.
- Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л., Химия, 1971.
- Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М., Мир, 1966.
- Хомяков К. Г. Лекции по общей химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1966.
- Агафшин Н. П. Избранные главы общей химии, 2-е изд. М., Учпедгиз, 1959.
- Грей Г. Электроны и химическая связь. М., Мир, 1967.
- Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., Химия, 1969.
- Хенней Н. Химия твердого состояния. М., Мир, 1971.
- Алексеев В. М. Курс качественного химического полумикроанализа, 5-е изд. М., Химия, 1973.
- Практические работы по физической химии. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. 2-е изд. Л., ГНТИ, 1961.
- Путилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, 4-е изд. М., Высшая школа, 1961.
- Ключников Н. Г. Неорганический синтез. М., Просвещение, 1971.
- Алексеев В. Н. Количественный анализ, 4-е изд. М., Химия, 1972.
- Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа, 2-е изд. М., Химия, 1967.
- Белявская Т. А., Большова Т. А. Хроматографический анализ неорганических веществ. М., Изд-во Моск. ун-та, 1970.
- Воскресенский П. И. Аналитические реакции между твердыми веществами и полевой химический анализ. М., ГНТИ, 1963.
- Желиговская Н. Н., Черняев О. И. Химия комплексных соединений. М., Высшая школа, 1966.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии, 4-е изд. М., Химия, 1971.
- Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1965—1970.

Предисловие	3
Введение. Научный эксперимент и его роль в познании. — <i>О. С. Зайцев</i>	5

Часть I

Техника эксперимента в химической лаборатории. — *И. И. Кузьмин*
 Лаборатория (10). Общие правила работы в химической лаборатории (11).
 Газ и газовые горелки (14). Электрические нагревательные приборы (15).
 Центрифуги (16). Изделия из стекла (18). Мерная посуда (22). Мытье и
 сушка химической посуды (24). Дистиллированная вода (25). Пробки и тру-
 бки (25). Работа со стеклом (28). Работа с газами (29). Весы и взвешивание
 (32). Микроскопия (35). Термометры (36). Работа с газовой горелкой и паяль-
 ной трубкой (37). Вопросы (37)

Часть II

Работа с экспериментальными данными. — *О. С. Зайцев*
 Запись результатов измерений (39). Вычисления (41). Ошибки эксперимента
 (45). Оценка ошибок (49). Графики (62). Выражение результатов формулой
 (67). Отчет (73). Задачи и вопросы (75)

Часть III

Основные понятия химии и общие закономерности химических реакций

Задание 1. Методы очистки веществ. — <i>В. В. Куприна</i>	77
Задание 2. Химический эквивалент. — <i>В. А. Холлер</i>	86
Задание 3. Эквивалент сложных веществ. — <i>В. А. Холлер, М. Е. Левина</i>	91
Задание 4. Молекулярная масса газообразных веществ. — <i>В. А. Холлер</i>	96
Задание 5. Тепловые эффекты химических реакций. — <i>В. А. Холлер, В. А. Трошкина</i>	99
Задание 6. Скорость химических реакций и химическое равновесие. — <i>И. И. Кузьмин</i>	107
Задание 7. Константа скорости каталитического разложения пероксида водо- рода. — <i>О. С. Зайцев, Е. М. Соколовская</i>	115
Задание 8. Молекулярная масса растворенного вещества и степень диссоциации электролита. — <i>Т. И. Булгакова</i>	120
Задание 9. Химическое равновесие в растворах электролитов. — <i>Т. И. Бул- гакова, В. А. Трошкина</i>	125
Задание 10. Буферные растворы. — <i>В. А. Трошкина</i>	129
Задание 11. Гидролиз солей. — <i>Т. И. Булгакова, В. А. Трошкина</i>	131
Задание 12. Изучение равновесий в растворах электролитов при помощи рН-метра. — <i>О. С. Зайцев, Е. М. Соколовская</i>	136
Задание 13. Произведение растворимости. — <i>В. А. Трошкина, А. Л. Сутягина</i>	141
Задание 14. Коллоидные растворы. — <i>В. Н. Пятницкий</i>	148
Задание 15. Основы электрохимии. — <i>А. И. Плетюшкина, Т. М. Гришина</i>	157
Задание 16. Окислительно-восстановительные реакции. — <i>А. И. Плетюшкина</i>	167
Задание 17. Комплексные соединения. — <i>Т. И. Булгакова</i>	180
Задание 18. Константа нестойкости комплексного иона. — <i>О. С. Зайцев</i>	188

Часть IV

Химия элементов

Задание 19. Галогены. — <i>В. А. Трошкина</i>	192
Задание 20. Соединения серы. — <i>М. Е. Левина</i>	201
Задание 21. Соединения азота. — <i>А. Л. Сутягина, И. И. Кузьмин</i>	205

Задание 22. Соединения фосфора. — <i>И. И. Кузьмин, М. Е. Левина</i>	218
Задание 23. III период периодической системы элементов Менделеева. — <i>Т. И. Булгакова</i>	222
Задание 24. IV и V группы периодической системы элементов. Подгруппы германия и мышьяка. — <i>Т. И. Булгакова, Т. М. Гришина, М. В. Раевская</i>	228
Задание 25. Хром. — <i>М. Е. Левина, А. И. Плетюшкина</i>	240
Задание 26. Марганец. — <i>Т. И. Булгакова, А. И. Плетюшкина</i>	247
Задание 27. Химия переходных элементов. — <i>В. А. Трошкина</i>	251

Часть V

Основы качественного анализа

Задание 28. Катионы I и II аналитических групп. — <i>А. Д. Семенова</i>	259
Задание 29. Катионы III аналитической группы. — <i>М. Е. Левина</i>	275
Задание 30. Ионы IV и V групп. — <i>Т. М. Гришина</i>	287
Задание 31. Анионы. — <i>А. Л. Сутягина, И. М. Кузьмин</i>	298
Задание 32. Анализ сухой соли. — <i>Т. М. Гришина</i>	312
Задание 33. Аналитические реакции между твердыми веществами. — <i>А. А. Сутягина</i>	315

Часть VI

Факультативные задачи

Задание 34. Очистка веществ нонитами. — <i>В. В. Куприна</i>	324
Задание 35. Зонная очистка бензойной кислоты. — <i>В. В. Куприна</i>	328
Задание 36. Термодинамические характеристики процесса растворения. — <i>О. С. Зайцев</i>	330
Задание 37. Химические источники электрического тока. — <i>Т. М. Гришина</i>	335
Задание 38. Определение энтальпии восстановления ионов меди цинком. — <i>О. С. Зайцев</i>	338
Задание 39. Физико-химический анализ. — <i>М. Е. Левина, Л. А. Пантелеймонов</i>	340
Задание 40. Определение координационного числа ионов серебра титрованием. — <i>О. С. Зайцев</i>	350
Задание 41. Определение координационного числа комплексообразователя криоскопическим методом. — <i>О. С. Зайцев</i>	353
Задание 42. Изучение катионов методом бумажной хроматографии. — <i>О. С. Зайцев, Е. М. Соколовская, Л. М. Новоженкина</i>	355
Задание 43. Знакомство с поверхностно-активными веществами и определение числа Авогадро. — <i>О. С. Зайцев</i>	360
Задание 44. Катализ. — <i>Г. Д. Вовченко, А. И. Плетюшкина, М. Е. Левина</i>	363
Задание 45. Кинетика окислительно-восстановительной реакции (окисление йодид-иона персульфат-ионом). — <i>О. С. Зайцев</i>	370
Задание 46. Кинетика реакций в твердых фазах. — <i>Т. И. Булгакова</i>	374
Задание 47. Свойства пероксида водорода. — <i>В. А. Холлер</i>	376

Часть VII

Справочные таблицы и приложения

1. Давление водяного пара при разных температурах (381). 2. Плотность и процентный состав растворов кислот и щелочей (381). 3. Степень диссоциации кислот, оснований и солей в водных растворах (382). 4. Индикаторы (382). 5. Константы диссоциации и силовые показатели (рК) некоторых слабых электролитов (382). 6. Средние коэффициенты активности ионов (384). 7. Произведения растворимости малорастворимых в воде веществ (384). 8. Растворимость некоторых солей (385). 9. Константы нестойкости комплексных ионов (385). 10. Ионное произведение воды при различной температуре (386). 11. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии ряда веществ (386). 12. Теплоты растворения некоторых солей в воде (387). 13. Стандартные потенциалы восстановления (388). 14. Растворы солей в ящике-штативе (393). 15. Некоторые указания по использованию электроэнергии (394). 16. Пользование вытяжным шкафом (тягой) (394). 17. Из инструкции по пользованию санитарными приборами и водоразборной арматурой в лабораториях (394). 18. Предметы настенной аптечки в лаборатории (395). 19. Микро-термостат МТ-03 (395)	397
Литература	

