

*З. Г. Васильева  
А. А. Грановская  
А. А. Таперова*

# **Лабораторные работы по общей и неорганической ХИМИИ**

Издание 2-е, исправленное

*Допущено Министерством  
высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов нехимических  
высших учебных заведений*



ЛЕНИНГРАД «ХИМИЯ»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1986

Рецензенты: Проф., докт. хим. наук, зав. кафедрой общей и неорганической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева А. Ф. Воробьев; проф., докт. хим. наук С. И. Дракин; ассистент, канд. хим. наук В. М. Лазарев.

**Васильева З. Г., Грановская А. А., Таперова А. А.**  
Лабораторные работы по общей и неорганической химии: Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., испр. — Л.: Химия, 1986. — 288 с., ил.

Во втором издании (1-е изд. вышло в 1979 г.) в описание ряда методик внесены изменения и уточнения; приложение дополнено новыми таблицами. На форзацы помещены коротко- и длиннопериодный варианты периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Описаны лабораторные работы по изучению химических свойств элементов всех групп периодической системы. Работы основаны на современных представлениях о строении вещества и химической термодинамики. В каждой главе приведены контрольные вопросы и задачи.

Предназначено для студентов нехимических вузов; может быть использовано преподавателями техникумов и учителями школ как руководство к практическим занятиям по химии.

288 с. Табл. 27. Илл. 46. Библиогр. список: 3 назв.

В  $\frac{1802000000-056}{050(01)-86}$  56-86

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	7
<b>Глава 1. Оборудование и правила работы в химической лаборатории. Особенности работы полумикрометодом . . . . .</b>	<b>9</b>
1. Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории . . . . .	9
2. Лабораторное оборудование общего пользования . . . . .	10
3. Приемы работы полумикрометодом . . . . .	15
<b>Глава 2. Очистка веществ. Последовательные превращения химических соединений . . . . .</b>	<b>23</b>
Работа № 1. Очистка веществ . . . . .	23
Работа № 2. Получение меди из сульфата меди и последовательные превращения химических соединений . . . . .	27
<b>Глава 3. Атомно-молекулярная теория . . . . .</b>	<b>30</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	30
Работа № 3. Установление формул кристаллогидратов . . . . .	32
Работа № 4. Определение молекулярной массы диоксида углерода . . . . .	33
Работа № 5. Определение эквивалента металла . . . . .	35
Работа № 6. Определение эквивалента карбоната натрия . . . . .	37
<b>Глава 4. Скорость химических реакций. Химическое равновесие . . . . .</b>	<b>39</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	39
Работа № 7. Скорость химических реакций и химическое равновесие . . . . .	42
<b>Глава 5. Энтальпия химических реакций . . . . .</b>	<b>48</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	48
Работа № 8. Определение энтальпии реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли (энтальпии гидратации) . . . . .	52
Работа № 9. Определение энтальпии нейтрализации . . . . .	53
Работа № 10. Определение энтальпии образования соли . . . . .	54
<b>Глава 6. Растворы. Электролитическая диссоциация . . . . .</b>	<b>54</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	54
Работа № 11. Приготовление растворов и растворимость . . . . .	57
Работа № 12. Определение концентрации растворов титрованием . . . . .	61
Работа № 13. Электролитическая диссоциация . . . . .	64
Работа № 14. Определение степени диссоциации электролитов . . . . .	68
<b>Глава 7. Произведение растворимости . . . . .</b>	<b>72</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	72
Работа № 15. Произведение растворимости . . . . .	74
<b>Глава 8. Водородный показатель. Буферные растворы. Гидролиз солей . . . . .</b>	<b>77</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	77
Работа № 16. Индикаторы. Определение pH среды. Буферные растворы . . . . .	79
Работа № 17. Гидролиз солей . . . . .	86

<b>Глава 9. Окислительно-восстановительные реакции</b> . . . . .	91
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	91
Работа № 18. Окислительно-восстановительные реакции. . . . .	94
Работа № 19. Количественное определение вещества в растворе методом окислительно-восстановительного титрования . . . . .	104
<b>Глава 10. Электрохимические процессы</b> . . . . .	107
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	107
Работа № 20. Определение электродных потенциалов. Направление окислительно-восстановительных процессов . . . . .	110
Работа № 21. Электролиз водных растворов. . . . .	116
<b>Глава 11. Комплексные соединения</b> . . . . .	118
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	118
Работа № 22. Комплексные соединения . . . . .	120
Работа № 23. Синтез и исследование комплексной соли тетрааодомеркурата (II) калия . . . . .	127
Работа № 24. Синтез и исследование комплексной соли сульфата тетраамминмеди (II) . . . . .	129
<b>Глава 12. Элементы подгруппы VIIA</b> . . . . .	130
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	130
Работа № 25. Галогены . . . . .	132
Работа № 26. Синтез хлората калия . . . . .	137
<b>Глава 13. Элементы подгруппы VIA</b> . . . . .	138
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	138
Работа № 27. Сера . . . . .	139
Работа № 28. Синтез тиосульфата натрия . . . . .	145
<b>Глава 14. Элементы подгруппы VA</b> . . . . .	146
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	146
Работа № 29. Азот . . . . .	148
Работа № 30. Синтез нитрита калия . . . . .	154
Работа № 31. Фосфор . . . . .	155
Работа № 32. Сурьма, Висмут . . . . .	158
<b>Глава 15. Элементы подгруппы IVA</b> . . . . .	162
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	162
Работа № 33. Углерод . . . . .	164
Работа № 34. Кремний . . . . .	168
Работа № 35. Германий, Олово . . . . .	170
Работа № 36. Свинец . . . . .	175
Работа № 37. Синтез диоксида свинца . . . . .	180
<b>Глава 16. Элементы подгруппы IIIA</b> . . . . .	181
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	181
Работа № 38. Бор . . . . .	182
Работа № 39. Алюминий, Галлий, Индий . . . . .	185
Работа № 40. Синтез алюмокалиевых квасцов . . . . .	190
<b>Глава 17. Элементы подгруппы IIB</b> . . . . .	191
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	191
Работа № 41. Цинк, Кадмий . . . . .	192

Работа № 42. Синтез карбоната кадмия и определение содержания $\text{CO}_2$ в полученном продукте . . . . .	194
Работа № 43. Ртуть . . . . .	194
<b>Глава 18. Элементы подгруппы IB . . . . .</b>	<b>197</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	197
Работа № 44. Медь . . . . .	198
Работа № 45. Синтез люминофора, активированного медью . . . . .	202
Работа № 46. Серебро . . . . .	203
<b>Глава 19. Элементы подгруппы VIIIB . . . . .</b>	<b>206</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	206
Работа № 47. Железо . . . . .	208
Работа № 48. Синтез соли Мора . . . . .	214
Работа № 49. Кобальт. Никель . . . . .	215
Работа № 50. Синтез хлорида гексаамминникеля (II) . . . . .	219
<b>Глава 20. Элементы подгруппы VIIB . . . . .</b>	<b>220</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	220
Работа № 51. Марганец. Рений . . . . .	221
Работа № 52. Синтез оксалата марганца (II) . . . . .	227
<b>Глава 21. Элементы подгруппы VIB . . . . .</b>	<b>227</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	227
Работа № 53. Хром . . . . .	229
Работа № 54. Синтез хромово-калиевых квасцов . . . . .	233
Работа № 55. Молибден . . . . .	234
Работа № 56. Вольфрам . . . . .	236
<b>Глава 22. Элементы подгруппы VB . . . . .</b>	<b>240</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	240
Работа № 57. Ванадий. Ниобий . . . . .	241
<b>Глава 23. Элементы подгруппы IVB . . . . .</b>	<b>246</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	246
Работа № 58. Титан. Цирконий . . . . .	247
<b>Глава 24. Элементы подгруппы IIIB . . . . .</b>	<b>252</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	252
Работа № 59. Лантан. Церий . . . . .	252
<b>Глава 25. Элементы подгруппы IIA . . . . .</b>	<b>254</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	254
Работа № 60. Бериллий. Магний . . . . .	255
Работа № 61. Щелочноземельные металлы . . . . .	257
Работа № 62. Определение жесткости воды . . . . .	261
<b>Глава 26. Элементы подгруппы IA . . . . .</b>	<b>263</b>
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	263
Работа № 63. Щелочные металлы . . . . .	264
Работа № 64. Синтез гидрокарбоната и карбоната натрия . . . . .	267

Работа № 65. Применение метода обратного титрования для определения состава карбонатов . . . . .	268
Работа № 66. Определение хлорида натрия в растворе методом argentометрического титрования . . . . .	270
Глава 27. Методы физико-химического анализа . . . . .	272
Работа № 67. Определение температуры превращения кристаллогидрата сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в безводную соль по плотности растворов . . . . .	273
Работа № 68. Определение двойной точки гидрофосфат кальция — дигидрофосфат кальция по растворимости оксида кальция в фосфорной кислоте . . . . .	274
Работа № 69. Построение диаграммы плавкости систем нафталин — фенол . . . . .	276
Приложение . . . . .	278
Таблица 1. Атомные номера и относительные атомные массы элементов	278
Таблица 2. Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой	279
Таблица 3. Стандартная энтальпия образования некоторых веществ при $1,01 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст.), 298 К . . . . .	279
Таблица 4. Плотность растворов некоторых кислот, щелочей и аммиака при 20 °С (в г/см <sup>3</sup> ) . . . . .	279
Таблица 5. Растворимость NaCl и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в г/100 г $\text{H}_2\text{O}$ ) . . . . .	280
Таблица 6. Степень диссоциации некоторых кислот, оснований и солей в водных растворах (0,1 н.) при 18 °С . . . . .	281
Таблица 7. Константы диссоциации воды и некоторых слабых кислот и оснований в водных растворах при 18—25 °С . . . . .	281
Таблица 8. Произведение растворимости малорастворимых веществ при 18—25 °С . . . . .	281
Таблица 9. Области перехода некоторых индикаторов . . . . .	282
Таблица 10. Степень гидролиза солей (в 0,1 М растворах при 25 °С)	282
Таблица 11. Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем . . . . .	283
Таблица 12. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов	286
Таблица 13. Растворимость некоторых солей и оснований в воде . . . . .	287

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Во втором издании данного лабораторного практикума (1-е изд. вышло в 1979 г.) содержится материал по всем теоретическим разделам общей химии в соответствии с программами по химии для нехимических вузов. Подробно изучается химия элементов и их соединений всех групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева, за исключением особо редких элементов, а также водорода и кислорода.

Для описания одного явления или свойства в практикуме часто приводятся несколько опытов с разными веществами. Это позволяет кафедрам выбирать опыты в соответствии с профилем вуза, а также использовать многие из них для работы с хорошо успевающими студентами и для кружковых занятий. Большинство глав, посвященных свойствам групп элементов, завершается контрольными экспериментальными задачами качественного и количественного характера для обобщения материала данной главы и знакомства с приемами препаративной работы. В ряде работ применяются приборы для измерения физико-химических величин.

Как и в первом издании, в основу данного издания лабораторного практикума положен полумикрометод, в разработке которого, внедрении в учебный процесс и организации промышленного производства полумикрооборудования авторы принимали непосредственное участие \*. Работы количественного характера и синтеза неорганических соединений проводятся с большими количествами вещества.

В практикуме нет теоретических введений к каждой главе, но в отдельных работах приводятся теоретические предпосылки для объяснения наиболее сложных вопросов. Каждому разделу предшествуют контрольные вопросы и задачи для самостоятельной подготовки студентов к данной лабораторной работе. Учитывая особую важность самостоятельной работы студентов и ее проверки, к каждой главе приводится примерный билет программного контроля. Составив по приведенному образцу набор

---

\* В настоящее время типовые наборы полумикрооборудования, предложенные кафедрой общей и неорганической химии МИСиС и утвержденные научно-методическим советом по химии при МВиССО СССР, выпускаются производственным объединением «Химлаборприбор», г. Клин, Московской области, ул. Пивина, д. 3.

подобных билетов, преподаватель может быстро проверить, готов ли студент к лабораторной работе. Проверка может осуществляться как на машинах, так и при помощи матриц. Большинство вопросов имеет один правильный ответ, а к некоторым вопросам дается два правильных ответа, что требует от студентов повышенного внимания. Контроль рассчитан на 15—20 мин. Вопросы, поставленные по ходу выполнения опытов, а также указания в тексте по записи результатов несут в себе обучающий элемент.

Во втором издании введены некоторые новые работы и опыты, номенклатура химических соединений дается по рекомендациям ИЮПАК, утвержденным в 1983 г., расширены отдельные таблицы, на форзацах приводятся коротко- и длиннопериодный варианты периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Авторы приносят благодарность профессору Г. М. Курдюмову за ценные советы и А. С. Ларюшиной за помощь в постановке экспериментов, а также всем лицам, приславшим свои критические замечания. При выполнении работ рекомендуется пользоваться следующей литературой:

*Глинка Н. Л.* Общая химия. Л., Химия, 1985.

*Карпетьянц М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М., Химия, 1981.

*Турова Н. Я.* Справочные таблицы по неорганической химии. Л., Химия, 1977.



## ОБОРУДОВАНИЕ И ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ПОЛУМИКРОМЕТОДОМ

### 1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

С первых дней работы в лаборатории студент должен приучить себя к аккуратности и вниманию, отсутствие которых нередко бывает причиной искажения результатов эксперимента, а также может привести к несчастным случаям.

Основным местом выполнения лабораторных работ является рабочий стол, на котором необходимо соблюдать чистоту и порядок. Во время проведения опыта на рабочем месте не должно быть ничего лишнего; все предметы следует расставить в определенном порядке так, чтобы их удобно было брать, не задев за стоящую рядом горелку, склянку с реактивом или прибор. Удобнее всего штатив с пробирками и набором реактивов ставить перед собой, справа от него оставить свободное место для лабораторного журнала, слева от учебного пособия, слева поместить горелку, металлический штатив, ванночку, промывалку и др.

При выполнении практических работ *все наблюдения нужно записывать в специальную тетрадь — лабораторный журнал — непосредственно после каждого опыта*. Не следует делать записи в черновиках и на отдельных листочках бумаги, так как они могут легко затеряться.

В работе нужно пользоваться только незагрязненными реактивами, чистой посудой и приборами, промытыми дистиллированной водой. Нельзя брать реактивы и капельные пипетки из чужих штативов, так как это не только нарушает порядок работы, но может быть причиной загрязнения реактивов. Если какие-либо реактивы или лабораторные принадлежности отсутствуют, необходимо обратиться к лаборанту.

Склянки с реактивами общего пользования должны находиться на определенном месте; их нельзя переносить на рабочие столы. Следует работать без лишней торопливости, не проливать и не просыпать реактивы. Если все же это случилось, *нельзя сыпать загрязненный реактив обратно в склянку с чистым реактивом*, а нужно собрать его и передать лаборанту. Стол (или другой испачканный предмет) нужно тотчас же вымыть и вытереть.

Следует проявлять бережное отношение к приборам и реактивам. Дорогостоящие и ядовитые реактивы после проведения с ними работы нельзя выливать в раковину. К таким реактивам относятся растворы, содержащие соединения серебра, ртути и др.

Их нужно сливать в специальные склянки. Бросать бумагу, битое стекло и пр. можно только в специальные сосуды и мусорницы.

*Горячие предметы можно ставить только на асбестовый картон.*

В лаборатории следует соблюдать правила безопасной работы. Нельзя работать с легковоспламеняющимися веществами вблизи зажженной горелки. *С ядовитыми и дурнопахнущими веществами следует работать под тягой!* Выполняя опыты, нужно пользоваться растворами только указанной концентрации и соблюдать рекомендуемую дозировку. Не делать дополнительных опытов без разрешения преподавателя.

Если во время работы будет пролита кислота или щелочь в большом количестве, нужно сообщить о случившемся лаборанту. Удалять кислоту и щелочь следует быстро, так как эти реактивы портят стол и другие предметы, и осторожно, чтобы не прожечь одежду и не повредить руки. Особенно осторожно следует обращаться с концентрированными щелочами и кислотами. Попавшую на тело концентрированную кислоту (или щелочь) нужно быстро смыть сильной струей воды и затем обратиться к лаборанту за помощью.

*При всех несчастных случаях необходимо тотчас обращаться к лаборанту или преподавателю!*

Запрещается принимать пищу в химической лаборатории.

## 2. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ОБЩЕГО ПОЛЬЗОВАНИЯ

Лабораторные приборы и другое оборудование делятся на предметы общего и индивидуального пользования. К первым относятся нагревательные приборы (горелки, сушильные шкафы, муфельные печи), весы, баллоны со сжатыми газами, микроскопы, рН-метры, прибор для вакуумного фильтрования и др. Эти приборы находятся в лаборатории постоянно, и студенты пользуются ими по мере надобности в течение всего учебного года. В данном разделе описываются те из них, которыми приходится пользоваться наиболее часто. Остальные описываются в соответствующей работе, в которой они применяются.

**Нагревательные приборы и нагревание.** В качестве нагревательных приборов в химических лабораториях обычно используют газовые горелки, электроплитки и спиртовки.

**Газовые горелки.** В курсе общей химии применяются преимущественно газовые горелки: Теклю (рис. 1) или Бунзена (рис. 2).

Включение и выключение горелки, а также основное регулирование подачи газа производятся исключительно краном газовой сети. *Нельзя тушить горелку Теклю с помощью регулировочного винта 6!* Он предназначен лишь для тонкого регулирования подачи газа в горелку. Подачу воздуха регулируют поворотом диска 4 на горелке Теклю или муфты 4 на горелке Бунзена.

В зависимости от количества подаваемого воздуха изменяется и степень сгорания газа, а следовательно, и температура пламени.

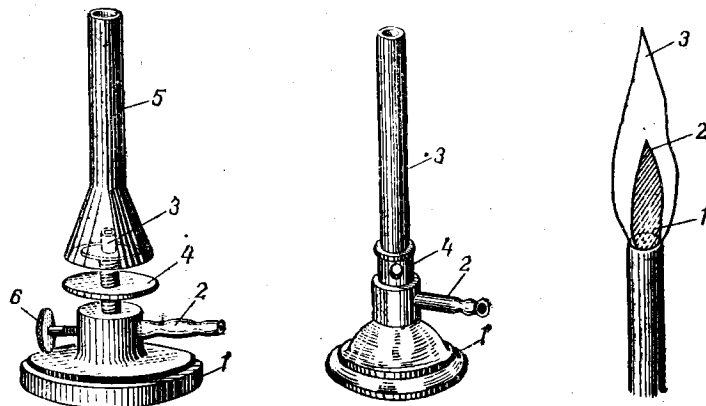


Рис. 1. Газовая горелка Теклю:

1 — подставка; 2 — отросток для подсоединения к газовому крану; 3 — трубочка для подачи газа в горелку; 4 — диск для регулирования подачи воздуха; 5 — трубка для смешения газа с воздухом; 6 — регулировочный винт.

Рис. 2. Газовая горелка Бунзена:

1 — подставка; 2 — отросток для подсоединения к газовому крану; 3 — трубка для смешения газа с воздухом; 4 — муфта для регулирования подачи воздуха.

Рис. 3. Строение пламени горелки.

Если диск 4 вплотную довести до конической части трубки, т. е. закрыть щель и прекратить подачу воздуха, сгорание газа будет неполным, пламя будет светящимся и коптящим. Если же щель сделать слишком большой, то подача воздуха сильно увеличится, воздух начнет «продувать» газ, горелка или погаснет, или, как иногда говорят, «пламя проскочит», будет гореть внутри трубки, которая сильно накалится. И в том, и в другом случае горелкой пользоваться нельзя.

Необходимо устанавливать диск в такое положение, чтобы подача воздуха была достаточной для полного сгорания газа, но не слишком большой, чтобы газ горел без шума и копоти, ровным пламенем.

Пламя правильно горящей горелки прозрачно и имеет голубоватый оттенок. Оно не светится и не коптит. В нем ясно различаются две зоны (рис. 3): внутренняя (заштрихованная) и внешняя.

Внутренняя зона пламени имеет температуру 300—350 °С. В нижней ее части 1 происходит разложение светильного газа, а в верхней 2 — неполное горение с выделением свободного углерода, раскаленные частицы которого светятся. Часть пламени 2 называется «восстановительной», так как частицы углерода легко окисляются, т. е. являются восстановителем.

Наиболее высокая температура пламени — до 1500 °С — достигается в почти бесцветной зоне 3, где горение газа проходит наиболее энергично благодаря большому притоку воздуха. Эта часть пламени называется «окислительной», при нагревании в ней

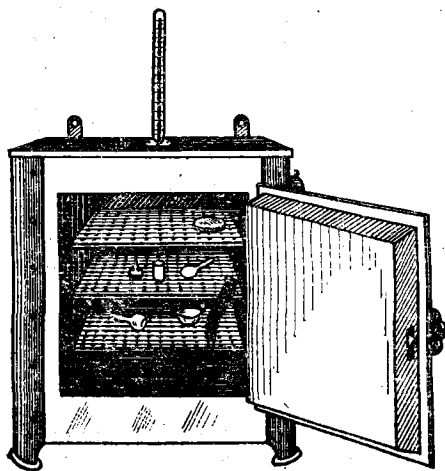


Рис. 4. Сушильный шкаф с электрообогревом и терморегулятором.

вещество соединяется с кислородом. Зная строение пламени, легко сделать практический вывод. Пользуясь горелкой, не следует нагреваемый предмет глубоко опускать в пламя; необходимо его помещать так, чтобы верхняя, наиболее горячая часть пламени лишь слегка касалась предмета. Тогда нагревание будет наиболее эффективным. Использование окислительных и восстано-

новительных свойств пламени указывается в соответствующих работах.

На открытом пламени горелки или керамике электроплитки можно проводить нагревание веществ в фарфоровой посуде (чашечке или тигле), а также кратковременное нагревание растворов или кристаллов в пробирке. В последнем случае необходимо перемещать пробирку над плиткой или пламенем для равномерного обогривания ее и направлять отверстие пробирки в сторону от себя и от работающих рядом товарищей. В тех случаях, когда нагревание требуется вести в стеклянной посуде длительное время, необходимо на электроплитку или на кольцо штатива класть асбестированную сетку. При нагревании до температур, не превышающих  $100^{\circ}\text{C}$ , применяют так называемые водяные бани, представляющие собой металлические или стеклянные резервуары с водой, имеющие электрообогрев или нагреваемые газовыми горелками.

Сушильный шкаф (рис. 4) имеет электрический обогрев и терморегулятор, позволяющий поддерживать постоянную температуру. Для наблюдения за температурой шкаф снабжен термометром. Высушиваемое вещество помещается в сушильный шкаф, отрегулированный на требуемую температуру, и выдерживается в нем при заданной температуре определенное время. В работах количественного характера сушку проводят несколько раз до достижения высушенным веществом постоянной массы.

**Весы и взвешивание.** В большинстве лабораторных работ по общей химии вполне достаточно проводить взвешивания с точностью до  $0,02$  г. Этой точности взвешивания удовлетворяют технические весы.

Техно-химические весы (рис. 5) обычно помещают непосредственно в лаборатории. Весы смонтированы на подставке, имеющей установочные винты 2, с помощью которых весы устанавливают горизонтально по отвесу 1.

Главной частью весов является колонка с коромыслом 5 и чашками для взвешивания 4. На коромысле 5 имеются три трехгранные призмы и два регулировочных винта 6. Одна из призм находится посередине коромысла, ребро ее опирается на колонку. Две другие призмы находятся на концах коромысла, на них подвешиваются чашки весов. Чтобы призма не снашивалась, в нерабочем состоянии коромысло с чашками поднимают с нее специальным приспособлением — арретиром 3.

Устанавливают и уравнивают весы лаборанты. Около весов должна находиться закрепленная за ними коробочка с разновесом и пинцетом.

*Правила взвешивания на техно-химических весах:*

1. Весы нельзя переносить с одного места на другое.
2. Обращаться с весами надо очень аккуратно.
3. В начале работы следует проверить:
  - а) по ствесу — горизонтально ли стоят весы; неправильность положения устраняется с помощью установочных винтов;
  - б) по отклонению стрелки от середины шкалы 8 в обе стороны во время качания при открытом арретире — находятся ли весы в равновесии; если отклонения неодинаковы, обратиться к лаборанту.
4. На чашки весов нельзя ставить горячие или грязные предметы.
5. Класть на весы разновесы и взвешиваемые предметы, а также снимать их с чашек можно только при арретированных весах.
6. Взвешиваемый предмет надо класть на левую чашку весов. Химические реактивы взвешивают на часовом стекле, в бюксе или на бумаге.
7. Разновесы надо ставить на правую чашку весов и никогда не класть на чашку весов рядом со взвешиваемым предметом.
8. Разновесы следует брать только пинцетом; они должны находиться или на чашке весов, или на своих местах в ящике.
9. В течение одной работы все взвешивания должны производиться на одних и тех же весах и одними и теми же разновесами. Пользуясь набором разновесов (гирьками 100 г, 50 г, 20 г, 20 г, 10 г, 5 г, 2 г, 2 г, 1 г и пластинками 500 мг, 200 мг, 200 мг, 100 мг, 50 мг, 20 мг, 20 мг, 10 мг), можно составить любую массу от 0,01 до 211,1 г.
10. При взвешивании разновес следует ставить на чашку

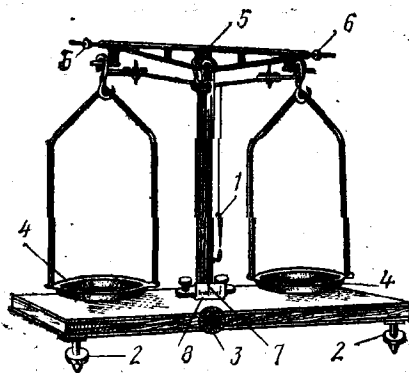


Рис. 5. Техно-химические весы:  
 1 — отвес; 2 — установочные винты; 3 — арретир; 4 — чашки; 5 — коромысло; 6 — регулировочные винты; 7 — стрелка; 8 — шкала.

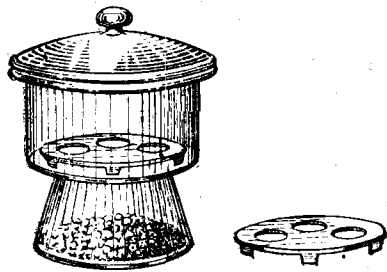


Рис. 6. Эксикатор.

весов, начиная с большего и постепенно переходя к меньшему.

11. По окончании взвешивания записывают цену всех положенных на весы разновесов по пустым гнездам ящика, а затем запись проверяют по разновесам на чашке весов. После этого суммируют массы и разновес убирают в ящик.

12. В конце работы весы должны оставаться чистыми и в полном порядке.

Если же по ходу работы необходимо определить массу вещества с точностью до 0,0002 г, то нужно пользоваться аналитическими весами.

Аналитические весы отличаются от техно-химических большей точностью и чувствительностью. Устройство весов описывается в прилагаемой к ним инструкции. На аналитических весах студентам разрешается работать только после ознакомления с их устройством и под наблюдением преподавателя или лаборанта.

Следует помнить, что точность расчетов в работах количественного характера должна находиться в соответствии с точностью взвешивания: если взвешивание проводится с точностью до 0,02 г, то точность расчетов должна ограничиваться вторым десятичным знаком.

**Эксикатор.** Вещества и посуда, предназначенные после прокаливания или высушивания в шкафу к взвешиванию, должны быть предварительно охлаждены до комнатной температуры. В целях предотвращения обратного поглощения ими влаги из воздуха охлаждение проводят в приборе — эксикаторе, заполненном сухим воздухом. Его применяют также для медленного высушивания и для хранения гигроскопических веществ. Эксикатор (рис. 6) представляет собой фигурный стеклянный сосуд, в нижнюю часть которого помещают водопоглощающее вещество (прокаленный хлорид кальция, концентрированную серную кислоту и др.). Внутри эксикатора над конусообразной его частью кладут фарфоровую пластинку с отверстиями, в которые ставят тигли, чашечки, стаканчики, бюксы с веществом, подлежащим высушиванию или охлаждению. Края эксикатора и крышки шлифованы и смазаны вазелином, чтобы они плотно прилегли друг к другу. Эксикатор закрывают крышкой, надвигая ее скользящим движением на края эксикатора. Открывая эксикатор, также сдвигают крышку в сторону.

Горячие предметы и приборы переносят с одного места на другое с помощью пинцетов, тигельных и хирургических щипцов (рис. 7).

**Прибор для вакуумного фильтрования** (рис. 8) применяется при необходимости отделения больших объемов раствора от осадка

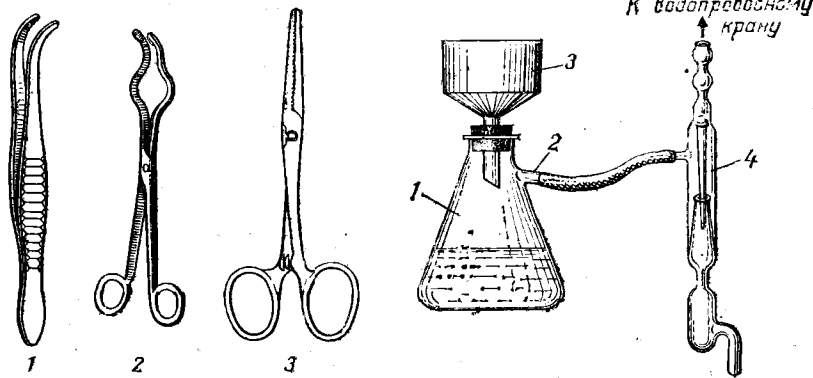


Рис. 7. Пинцет (1); тигельные щипцы (2); хирургические щипцы (3).

Рис. 8. Прибор для вакуумного фильтрования:

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

(при синтезах, перекристаллизации веществ и др.) и для ускорения фильтрования. Прибор состоит из толстостенной конической колбы 1 с тубусом 2 (колба Бунзена). Горло колбы плотно закрыто резиновой пробкой, в которую вставлена фарфоровая воронка Бюхнера 3 с плоским дырчатым дном. С помощью резинового тонкого шланга, надетого на тубус, колба соединяется с вакуумным насосом, механическим или водоструйным 4. Верхний конец последнего присоединяется к водопроводному крану. Сильная струя воды, проходя через узкую внутреннюю трубку, состоящую из двух частей с небольшим зазором между ними, засасывает воздух и тем самым создает вакуум в колбе Бунзена. На дно воронки Бюхнера кладут кружок фильтровальной бумаги, имеющий диаметр меньше диаметра дна воронки, но закрывающий все отверстия в нем. Фильтр смачивают водой и включают вакуумный насос. Влажный фильтр плотно присасывается к дну воронки, после чего в нее непрерывной тонкой струей наливают по палочке смесь раствора с осадком. По окончании фильтрования осадок промывают на том же фильтре, отключают колбу от насоса, снимая резиновую трубку с тубуса, и лишь после этого выключают насос.

### 3. ПРИЕМЫ РАБОТЫ ПОЛУМИКРОМЕТОДОМ

При выполнении лабораторных работ полумикрометодом пользуются очень малыми количествами веществ. Для проведения опытов употребляют жидкие вещества и растворы — от двух до пятнадцати капель, кристаллические вещества — несколько кристалликов, что позволяет снабдить каждого студента индивидуальным набором реактивов, посуды, деталей приборов и других принад-

Рис. 9. Реактивная пробирка с микрошпателем для хранения сухих реактивов.

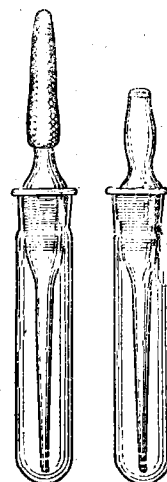


Рис. 10. Реактивные пробирки с пришлифованными пипетками.

лежностей, необходимых для проведения работы. Все это студент получает в специальном штативе.

В полумикрометоде в качестве реактивных склянок, предназначенных для хранения реактивов, употребляют небольшие пробирки.

Для хранения сухих реактивов используют пробирки вместимостью 3—4 мл, диаметром 7—10 мм и высотой 45—50 мм. Пробирки закрывают резиновыми или корковыми пробками с круглым отверстием посередине, в которое вставлен микрошпатель (рис. 9). Микрошпатель должен достаточно легко передвигаться в отверстии пробки. Длина микрошпателя 78—80 мм; площадь расширенной части (лопаточки) 12—15 мм<sup>2</sup>, а толщина ее не более 1 мм.

Растворы наиболее часто употребляемых реактивов хранят в реактивных пробирках (рис. 10) вместимостью 10—12 мл, внутренним диаметром 13—15 мм и высотой 90 мм; пробирки закрывают пришлифованными капельными пипетками. В реактивных пробирках с летучими и поглощающими влагу веществами пипетки снабжают колпачками. Шлифы могут быть заменены резиновыми пробками со вставленными в них пипетками.

На реактивные склянки наклеивают этикетки, на которых указывают название или формулу соответствующего реактива. Чтобы надпись на этикетках не смывалась и не разрушалась, этикетки целесообразно покрывать слоем парафина.

Каждый штатив снабжен также рабочими пробирками: коническими (рис. 11, а) вместимостью 5—6 мл и цилиндрическими (рис. 11, б) вместимостью 2,5—3 мл. Во всех случаях, когда при описании опытов не указано, в какой пробирке проводить операцию, следует пользоваться конической пробиркой. Цилиндрические удобны для нагревания твердых веществ.

Кроме того, к штативу прилагают микроколбочку (рис. 12) вместимостью шара около 1 мл; тигель фарфоровый низкий № 1



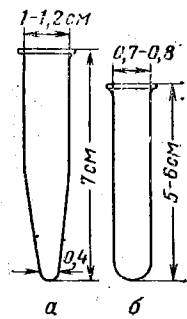


Рис. 11. Рабочие микропробирки:  
а — коническая; б — цилиндрическая.

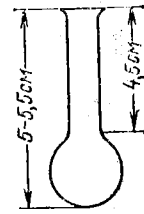


Рис. 12. Микроколбэчка.

или 2; фарфоровую чашку диаметром 30—50 мм; часовое стекло диаметром 25—30 мм; пипетки капиллярные (рис. 13) длиной 100—120 мм, диаметром 3—4 мм с оттянутым концом длиной 20—25 мм, стеклянные палочки длиной 100—120 мм, диаметром 3 мм с оплавленными концами, на один из которых надет кусочек каучуковой трубки; предметные стекла 20×60 мм, толщиной 1—2 мм, обыкновенное и с углублением; ерши для мытья посуды (рис. 14); фильтровальная бумага и асбестовый картон 70×70 мм.

**Штатив для индивидуального набора полумикрооборудования.** Существует два вида штативов, вмещающих все перечисленные предметы, выдаваемые студенту в индивидуальное пользование. Один из них похож на открытый шкафчик длиной 450 мм, шириной 220 мм, высотой 400—430 мм (рис. 15, а) со стационарно закрепленными горизонтальными полочками, расположенными в виде амфитеатра.

Второй штатив имеет конусообразную форму (рис. 15, б). В нем полочки-диски жестко закреплены на муфте, надетой на металлический стержень, находящийся в центре штатива. Диаметр дисков снизу вверх уменьшается. Муфта с полочками может вращаться вокруг стержня. В нижней части обоих штативов имеются вы-

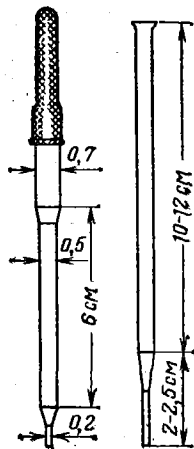


Рис. 13. Пипетки капиллярные.

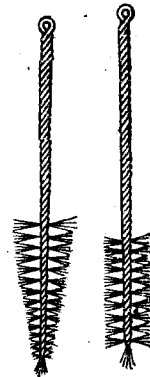


Рис. 14. Ерши для мытья посуды.

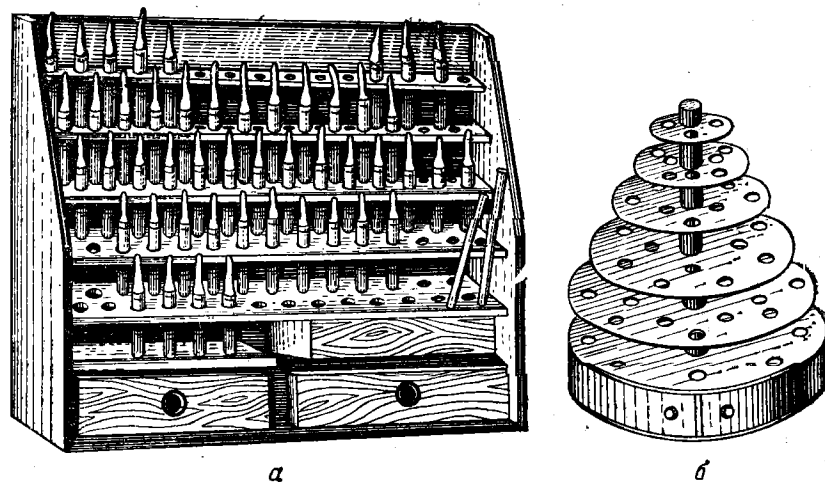


Рис. 15. Штатив для индивидуального набора реактивов и лабораторных принадлежностей:  
*а* — открытый шкафчик; *б* — с круглыми полочками.

движные ящики высотой 40—45 мм для хранения указанного выше оборудования и составных частей, необходимых для сборки полумикроприборов. Штативы изготовляются из фанеры или из негорючей, тугоплавкой пластмассы. Каждый из указанных штативов имеет пять полочек, на которых размещаются пробирки с реактивами. Верхняя полочка имеет ряд круглых отверстий для реактивных пробирок. Остальные полочки содержат по два ряда отверстий: отверстия первого ряда, ближнего к студенту, имеют диаметр 18—20 мм; отверстия второго ряда, меньшего диаметра, расположены под отверстиями первого ряда верхних полочек и служат для того, чтобы стояли устойчиво пробирки верхней полочки.

Пробирки с сухими реактивами удобно располагать в штативе-шкафчике на нижней полке, в штативе круглом — на самой верхней. Рабочие пробирки для проведения реакций в обоих случаях целесообразно держать на нижней полке. Вторая полочка снизу предназначается для дистиллированной воды, кислот и щелочей, раствора лакмуса и других индикаторов. Остальные полочки предназначены для всех других реактивов, которые могут меняться в соответствии с темой работы.

Если для проведения работы требуется большое число пробирок, студент получает для них дополнительно небольшой деревянный штатив (рис. 16).

Одновременно со штативом студент получает каждый раз в индивидуальное пользование промывалку, ванночку и, по мере необходимости, металлический штатив.

**Промывалка** (рис. 17) позволяет студенту мыть рабочие пробирки в процессе работы не сходя с рабочего места. Промывалкой может служить обыкновенная плоскодонная колба вместимостью 300—500 мл с резиновой пробкой, в которую вставлены две трубки. Одна из них изогнута под острым углом и имеет оттянутый конец, второй ее конец опущен почти до дна колбы (оттянутый конец целесообразно прикреплять к трубке тонким резиновым шлангом); другая трубка, изогнутая под тупым углом, входит внутрь колбы не более чем на 1—2 см. Через короткую трубку вдвывают воздух, и вода под давлением вытекает тонкой струей через длинную трубку.

**Ванночка**, кристаллизатор или какой-либо другой сосуд служат для сливания отработанных растворов и воды при ополаскивании посуды.

**Металлический штатив** (рис. 18) предназначен для закрепления полумикрооборудования при необходимости пользования им длительное время. Он отличается от штатива Бунзена размерами и способом крепления кольца и лапки. Штатив состоит из подставки 1, стержня 2 высотой 250—300 мм и диаметром 4—5 мм. К штативу прилагаются две прямоугольные муфты 3, длина большего ребра муфты равна примерно 40 мм. Обе муфты имеют по два круглых сквозных отверстия диаметром 5—6 мм, расположенных взаимно перпендикулярно на расстоянии 20—30 мм друг от друга. Одно отверстие служит для закрепления муфты с помощью винта 4 на штативе, другое — для закрепления лапки 5 или кольца 6.

Лапка состоит из узкого стержня длиной 20 мм диаметром 3—4 мм и примыкающей к нему прямоугольной части с круглым отверстием диаметром 15—16 мм. Предмет (микроколба или пробирка) закрепляется в лапке винтом. Стержень лапки также закрепляется в муфте винтом. Поворачивая стержень лапки в отверстии муфты, можно придавать закрепленному в лапке пред-

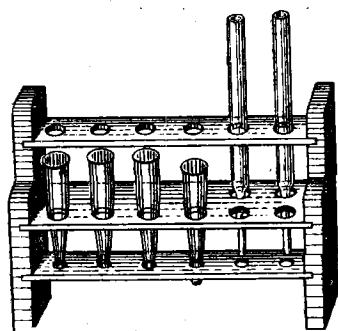


Рис. 16. Штатив для пробирок.

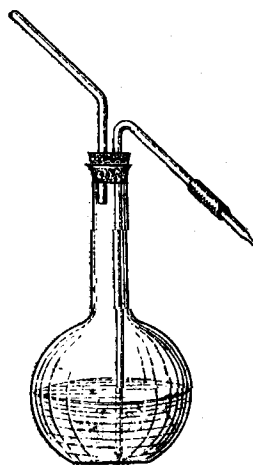


Рис. 17. Промывалка.

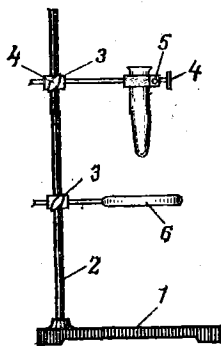


Рис. 18. Металлический штатив:

1 — подставка; 2 — стержень; 3 — муфты; 4 — закрепляющие винты; 5 — лапка; 6 — кольцо.

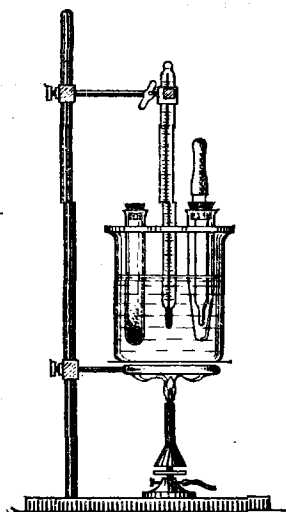


Рис. 19. Водяная баня (термостат).

мету любое положение — горизонтальное, вертикальное или наклонное. Кольцо *б* имеет диаметр 30—35 мм, длина стержня 20—25 мм.

**Водяная баня.** В тех случаях, когда необходимо вести нагревание длительное время при температуре, не превышающей 100 °С, или иметь определенную постоянную температуру раствора, применяют водяную баню. Ею же обычно пользуются и при нагревании пробирок с концентрированными растворами кислот и щелочей. Для большинства работ, указанных в руководстве, в качестве бани используют химический стакан вместимостью 100 мл. Этот стакан наполняют на  $\frac{2}{3}$  водой, ставят на асбестированную сетку, положенную на кольцо штатива, и нагревают газовой горелкой или электроплиткой с реостатом. Пробирки опускают в горячую или кипящую воду; при необходимости длительного нагревания пробирку закрепляют в лапке штатива.

В тех случаях, когда водяная баня должна заменить термостат, берут химический стакан вместимостью 200 мл, наполняют его на  $\frac{3}{4}$  водой и на дно кладут несколько кусочков капиллярных трубок, запаянных с одного конца, чтобы избежать толчков при кипении воды. Стакан закрывают деревянной или металлической крышкой, имеющей несколько отверстий для пробирок и одно для термометра (рис. 19). Воду нагревают до необходимой температуры, после чего пламя горелки устанавливают так, чтобы температура воды оставалась постоянной (отклонения не должны превышать  $\pm 0,5$  °С — следить по термометру!).

**Техника выполнения отдельных операций.** Переноса твердое вещество в рабочую пробирку, микрошпатель надо держать над отверстием пробирки, не опуская его внутрь последней. После

того как требуемое количество вещества перенесено, микрошпатель сразу же нужно опустить обратно в пробирку с соответствующим реактивом. Не следует употреблять один и тот же микрошпатель для различных веществ.

Пользуясь растворами, во избежание загрязнения реактивов ни в коем случае конец пипетки не опускать внутрь рабочей пробирки и не касаться ее внутренних стенок.

Отделение осадка от раствора проводится обычно отстаиванием. Когда раствор над осадком станет прозрачным, его удаляют пипеткой, как указано на рис. 20. Можно конец пипетки обернуть тонким слоем чистой ваты.

Некоторые реакции можно проводить на стеклянной или фарфоровой пластинке. Для этого помещают по 1—2 капли каждого реагента на пластинку или стекло на расстоянии 5—10 мм, после чего соединяют их стеклянной палочкой. Можно второй реагент вносить непосредственно на капли первого раствора, находящиеся на стекле.

Для отделения раствора от осадка, полученного на стеклянной или фарфоровой пластинке, на стекло рядом с каплей смеси помещают кусочек фильтровальной бумаги, сложенной вчетверо и смоченной водой; к бумаге плотно прижимают хорошо оплавленный капилляр, край фильтра приводят в соприкосновение с каплей и жидкость медленно отсасывают (рис. 21). Полученный в пипетке фильтрат переносят в чистую пробирку для использования его в дальнейших опытах.

**Работа с газами.** Опыты получения и исследования газообразных веществ проводят в полумикроприборах, собранных из пробирок, микроколбочки и различно изогнутых стеклянных трубок, которые соединяются между собой тонкими каучуковыми трубками. В качестве реакционного сосуда обычно применяется микроколбочка, в отдельных случаях — пробирка. Методы собирания получаемых газов определяются свойствами этих газов и целью

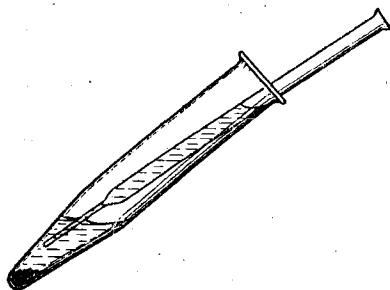


Рис. 20. Удаление раствора с осадка после отстаивания.

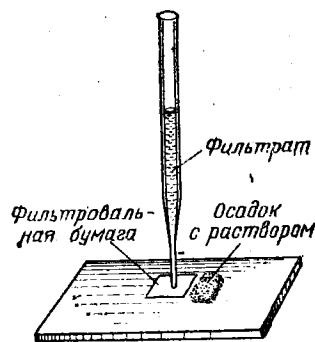


Рис. 21. Отделение раствора от осадка, полученного на стеклянной или фарфоровой пластинке.

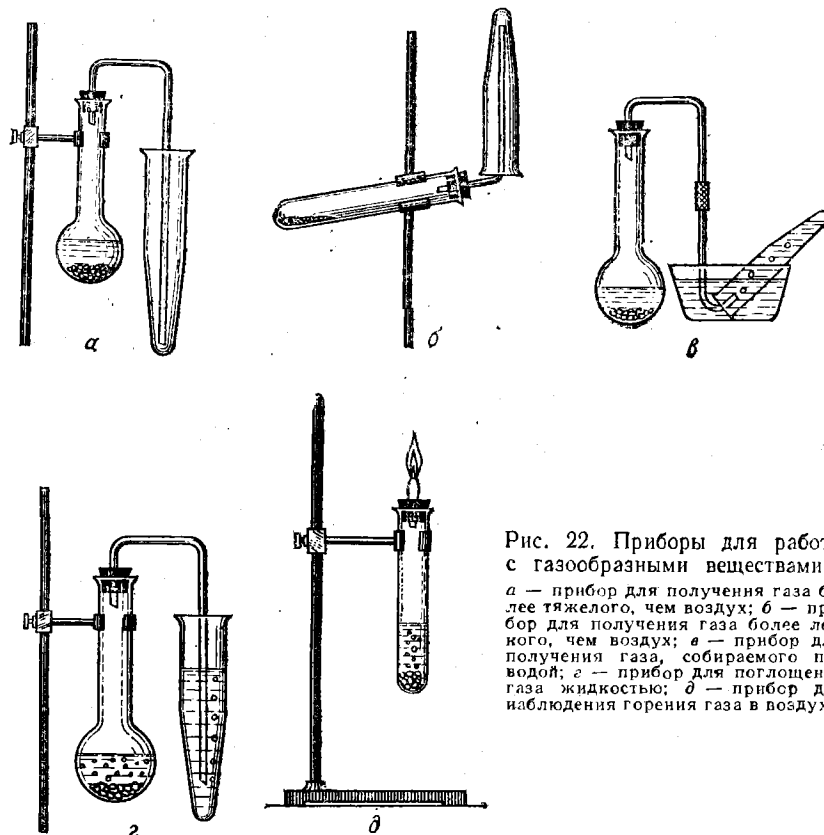


Рис. 22. Приборы для работы с газообразными веществами:  
*a* — прибор для получения газа более тяжелого, чем воздух; *б* — прибор для получения газа более легкого, чем воздух; *в* — прибор для получения газа, собираемого под водой; *г* — прибор для поглощения газа жидкостью; *д* — прибор для наблюдения горения газа в воздухе.

их получения. На рис. 22, *a—д* представлены типовые приборы, собираемые студентами при работе с газообразными веществами.

Если газ получают при нагревании, то конец газоотводной трубки сразу же после наполнения газоприемника (см. рис. 22, *в*) вынимают из ванны или по окончании пропускания газа через жидкость (см. рис. 22, *г*) — из жидкости, так как при охлаждении приборчика в него может быть втянута вода из ванны или жидкость из пробирки.

Если требуется отметить только цвет и запах выделяющегося газа или наблюдать его горение, то собирать газ в отдельный сосуд нет необходимости. Цвет газа виден через стекло пробирки, запах определяют, направляя легким взмахом руки струю газа на себя.

Если газ нужно сохранить в течение некоторого времени, пробирку закрывают хорошо подобранной пробкой. Для конических пробирок применяют каучуковые пробки № 12 и 10, для цилиндрических — пробки заменяют эластичной резиновой трубкой длиной 7—8 мм и диаметром 3—5 мм, в которую вставляют стеклянную палочку.

Для определения, горит ли газ на воздухе, струю газа, выходящего из отводной трубки, поджигают (см. рис. 22, *д*). При этом надо помнить следующее: если смесь газа с воздухом взрывчата, поджигать его следует не ранее, чем через 5—10 с после начала выделения. Этого времени вполне достаточно, чтобы вытеснить весь воздух из прибора.

В случае надобности газ очищают и осушают в промывных склянках с водой или растворами соответствующих поглотителей и в поглотительных склянках, наполненных каким-либо осушителем. Склянки эти размещают между аппаратом для получения газа и газоприемником.

**Мытье посуды.** Перед началом работы следует ополоснуть чистую посуду дистиллированной водой над ванночкой и, если надо, высушить ее. После окончания работы следует тщательно вымыть посуду и приборы.

Механические загрязнения удаляют с помощью ерша или стеклянной палочки с резиновым наконечником. Сильно загрязненные капилляры, стеклянные трубки, пробирки, тигли и другие приборы, которые не отмываются водой, опускают в стакан с хлороводородной или азотной кислотой, поставленный для общего пользования в вытяжном шкафу. После полной очистки предметов кислоту осторожно сливают в стоящий рядом стакан, а промытые ею предметы, находящиеся в стакане, ополаскивают несколько раз водой под краном, не вынимая их из стакана. После этого их вынимают, еще раз промывают водопроводной водой, а затем ополаскивают дистиллированной водой.

После окончания работы нужно проверить, закрыт ли газовый кран, в порядке ли штатив с реактивами, убрать рабочее место. Взятые для работы лабораторные принадлежности, полученные в начале занятия, сдать дежурному лаборанту.

## ГЛАВА 2

### ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

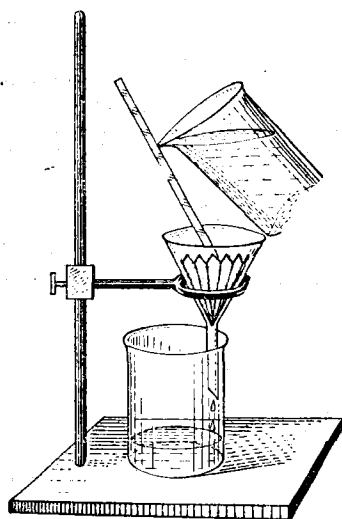
#### РАБОТА № 1. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ

**Приборы и реактивы.** Сушильный шкаф. Холодильник Либиха. Колба Вюрца. Воронка для горячего фильтрования. Воронка Бюхнера. Насос водоструйный. Водяная баня. Химические стаканы вместимостью 500 мл, 300 мл и 50 мл. Стеклянные воронки. Колба вместимостью 300—200 мл. Колба круглодонная вместимостью 200—100 мл. Мензурка на 100—50 мл. Бюкс с крышкой. Чашка фарфоровая. Часовые стекла 2 шт. Капиллярные трубки. Палочки стеклянные. Ножницы. Трубка с натронной известью. Сетка асбестированная. Фильтры. Фильтровальная бумага. Весы техно-химические с разновесами. Перманганат калия. Иод кристаллический. Дихромат калия. Хлорид натрия. Растворы: азотной кислоты (2 н.); хлороводородной кислоты (плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>); хлорид бария (2 н.); мел.

Методы очистки веществ различны и зависят от свойств веществ и их применения. Наиболее распространенными методами являются: фильтрование, дистилляция, возгонка, перекристаллизация и высаливание. Очистка газов обычно осуществляется поглощением газообразных примесей веществами, реагирующими с этими примесями. Чистые вещества обладают присущими им характерными физическими и химическими свойствами, поэтому чистоту веществ можно проверять физическими и химическими методами. Физические методы связаны с определением плотности, температуры плавления, кипения и других констант. Химические методы проверки основаны на химических реакциях и являются методами качественного и количественного анализа.

#### Опыт 1. Очистка воды, содержащей механические примеси, фильтрованием и дистилляцией

**Выполнение работы.** В химический стакан налить 400—500 мл водопроводной воды и внести в нее 2—3 г измельченного мела. Раствор размешать стеклянной палочкой, приготовить складчатый фильтр, соответствующий размеру воронки. Для его изготовления взять готовый или вырезать из фильтровальной бумаги круглый фильтр, сложить его пополам, после чего складывать по радиусу с центром в середине линии перегиба круга то в одну, то в другую сторону. Полученную сложенную конусообразную гармоникку вложить в стеклянную воронку и обрезать широкую сторону фильтра ножницами с таким расчетом, чтобы края фильтра были на 3—5 мм ниже края воронки. После этого развернуть многогранный складчатый фильтр и опустить его в воронку, находящуюся в кольце штатива. Подставить под воронку пустой стакан так, чтобы конец воронки касался стенки стакана и нахо-



дился на 2—3 см ниже края стакана. Приготовленную для фильтрования воду осторожно, по стеклянной палочке сливать в фильтр (рис. 23), следя за тем, чтобы уровень жидкости в воронке был ниже краев фильтра на 4—5 мм. Для окисления органических веществ к профильтрованной воде добавить 3—4 кристаллика перманганата калия. Профильтрованную воду перелить из стакана в колбу Вюрца, бросить в нее несколько капилляров, чтобы кипение воды происходило равномерно. Закрывать колбу пробкой с термометром и укрепить на кольце штатива на

Рис. 23. Фильтрование при атмосферном давлении.



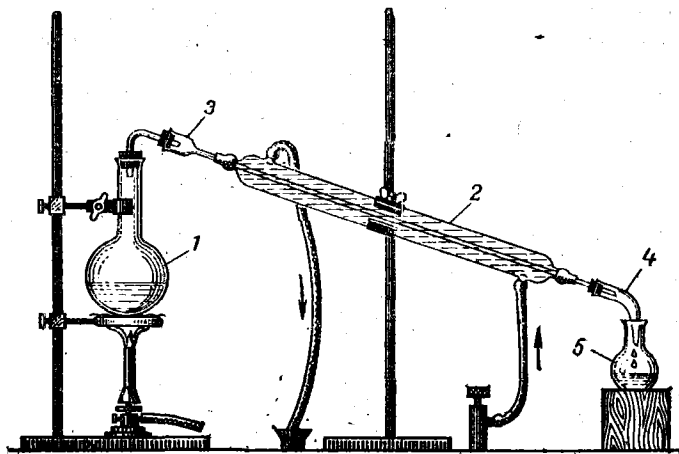


Рис. 24. Прибор для дистилляции воды:  
1 — круглодонная колба; 2 — холодильник Либиха; 3 — форштосс; 4 — аллонж; 5 —  
колба-приемник.

асбестированной сетке. На отросток колбы Вюрца надеть пробку и соединить колбу с приготовленным холодильником Либиха, присоединенным к водопроводному крану. На другой конец холодильника (рис. 24) надеть пробку с алонжем, который опустить в колбу-приемник. Заполнить холодильник водой, пустив не очень сильную струю. Нагреть воду в колбе до кипения и, получив 200—300 мл дистиллята, прекратить перегонку.

Для удаления растворенных газов прокипятить полученную воду 10—15 мин. После этого закрыть колбу пробкой с трубкой, наполненной натронной известью, и оставить охлаждаться. После охлаждения прочно закрыть колбу хорошо подобранной пробкой. Сравнить чистоту полученной воды с водопроводной. Для этого на два часовых стекла налить по 1 мл очищенной и водопроводной воды и выпарить ее досуха на водяной бане. Сравнить результаты выпаривания. Описать проделанную работу. Зарисовать прибор.

## Опыт 2. Очистка иода возгонкой

*Опыт проводить в вытяжном шкафу.*

**Выполнение работы.** На техно-химических весах на часовом стекле взвесить около 0,3 г иода и поместить его в стакан, который поставить на асбестированную сетку на кольцо штатива. Стакан закрыть круглодонной колбой с холодной водой. Маленьким пламенем горелки осторожно нагревать стакан, чтобы пары иода не выходили наружу, а оседали на холодной поверхности колбы. Когда возгонка окончится, отставить горелку и после полного охлаждения снять колбу со стакана и обратить внимание на полученные кристаллы иода. Осторожно, сухой фильтроваль-

ной бумагой снять с колбы под в чистый сухой бюкс с притертой крышкой. Отметить цвет паров и цвет и форму кристаллов сублимированного ноды.

### Опыт 3. Очистка веществ перекристаллизацией

*а) Перекристаллизация дихромата калия  
(обычной примесью к дихромату калия является  
сульфат калия)*

**Выполнение работы.** На техно-химических весах отвесить около 6 г дихромата калия и высыпать его в химический стакан вместимостью 50 мл. По таблице растворимости (Приложение, табл. 5) вычислить количество воды, необходимое для получения насыщенного раствора дихромата калия при 100 °С. Мензуркой отмерить объем воды на 2—3 мл больше вычисленного и вылить ее в стакан с дихроматом калия. Стакан с раствором поставить на кольцо штатива на асбестированную сетку и нагревать на небольшом пламени горелки до полного растворения соли, все время перемешивая стеклянной палочкой. Приготовить воронку для горячего фильтрования. В стеклянную воронку с коротким широким концом вложить бумажный фильтр, смочить его дистиллированной водой и вставить стеклянную воронку в металлический конус воронки для горячего фильтрования. Под воронку поставить чистый стакан (см. рис. 23). Нагретый до кипения раствор профильтровать горячим, сливая его небольшими порциями по палочке в приготовленную воронку для горячего фильтрования. Стакан с первоначальным раствором все время нагревать на сетке. Полученный фильтрат в стакане охладить до комнатной температуры, все время перемешивая стеклянной палочкой, а затем поставить в холодную воду, продолжая перемешивать до полного охлаждения.

Полученные кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера (см. рис. 8). На дно воронки положить фильтр, смочить его дистиллированной водой и, присоединив прибор к водоструйному насосу, перенести перекристаллизованную соль вместе с раствором в воронку Бюхнера. Окончив фильтрование, отключить прибор от насоса, вынуть из колбы воронку и опрокинуть на приготовленную фильтровальную бумагу. Удалить фильтр с кристаллов и высушить их между листами фильтровальной бумаги до полного удаления влаги. (На фильтровальной бумаге не будет сырых пятен и кристаллы не будут прилипать к стеклянной палочке.)

Несколько кристалликов полученной соли растворить в воде. Раствор из перекристаллизованного дихромата калия и маточный раствор исследовать на присутствие примеси сульфата калия. Для этого в оба раствора (3—5 капель) в отдельных пробирках добавить по 1—2 капли 2 н. раствора азотной кислоты и хлорида бария. Сравнить полученные результаты. В лабораторном журнале описать проделанную работу, записать расчеты, зарисовать приборы. Полученную соль сдать лаборанту.

### б) Очистка хлорида натрия методом высаливания

При перекристаллизации веществ, растворимость которых мало изменяется с изменением температуры, применяют метод высаливания. К растворам таких веществ добавляют вещества, понижающие растворимость.

**Выполнение работы.** Приготовить насыщенный раствор хлорида натрия. Отвесить на техно-химических весах 40 г поваренной соли, растереть ее в ступке и высыпать в стакан. Добавив 100 мл дистиллированной воды, поставить стакан на кольцо штатива на асбестированную сетку. Нагреть раствор до кипения и профильтровать его через складчатый фильтр (см. рис. 23) в чистый стакан. Отмерить мензуркой 50 мл концентрированной хлороводородной кислоты (плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>). Стакан с теплым насыщенным раствором поваренной соли перенести в вытяжной шкаф и медленно небольшими порциями добавлять в него концентрированную хлороводородную кислоту при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. После охлаждения раствора до комнатной температуры отфильтровать выпавшие кристаллы на воронке Бюхнера, перенести их в фарфоровую чашку и высушить в сушильном шкафу при 110 °С. Описать сделанную работу. Отметить понижение растворимости хлорида натрия при добавлении концентрированной хлороводородной кислоты. Окажет ли такое же действие пропускание газообразного хлористого водорода в насыщенный раствор хлорида натрия?

### РАБОТА № 2. ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ СУЛЬФАТА МЕДИ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Приборы и реактивы.** Прибор для восстановления оксида меди водородом. Водоструйный насос с воронкой Бюхнера. Стакан вместимостью 200—250 мл. Фарфоровый тигель. Сульфат меди безводный. Цинк гранулированный. Растворы: едкого натра 1 н., хлороводородной кислоты 4 н.

**Выполнение работы.** Предлагаемая работа представляет собой практическое осуществление последовательного ряда химических реакций, позволяющих в лабораторных условиях получать из безводного сульфата меди металлическую медь. В описание опытов включены приемы и методы, наиболее часто встречающиеся в лабораторной практике.

**Превращение безводного сульфата меди (II) в кристаллогидрат (медный купорос).** Получить у лаборанта около 3 г безводного сульфата меди (II) и высыпать его в сухой стакан вместимостью 200—250 мл. Какой цвет имеет полученная соль? В другой стакан отмерить мензуркой 100 мл дистиллированной воды. Внести пипеткой в стакан с солью несколько капель дистиллированной воды. Что происходит с окраской соли? Какова формула получающегося кристаллогидрата — медного купороса?

**Приготовление раствора сульфата меди.** Убедившись в легкой гидратации безводной соли, вылить всю отмеренную воду в стакан

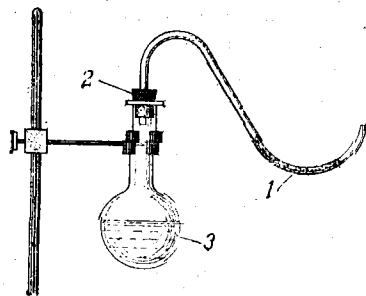


Рис. 25. Прибор для восстановления оксида меди:

1 — изогнутая трубка; 2 — пробка; 3 — колба.

с солью и осторожно размешивать стеклянной палочкой до практически полного растворения соли. Полученный раствор может содержать небольшое количество нерастворившихся крупных кристаллов соли или механические примеси, если применялся технический без-

водный сульфат меди, поэтому исходный раствор следует профильтровать. Поскольку для дальнейшей работы требуется лишь раствор, то для быстроты фильтрации целесообразно применить складчатый фильтр (см. рис. 23).

**Осаждение гидроксида меди (II).** В стакан с отфильтрованным раствором сульфата меди прилить по стеклянной палочке 40 мл 1 М раствора едкого натра, отмеренного мензуркой. Отметить цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). Перемешать содержимое стакана стеклянной палочкой и дать отстояться выпавшему осадку.

**Получение оксида меди (II).** Через 8—10 мин, когда основная масса гидроксида меди осядет, слить  $\frac{3}{4}$  раствора, а оставшийся в стакане раствор вместе с осадком довести до кипения, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Что происходит с окраской нижнего слоя осадка? Продолжить кипячение на слабом пламени при непрерывном перемешивании содержимого стакана до полного превращения гидроксида меди в оксид меди (II), контролируя этот процесс изменением цвета осадка.

**Отделение оксида меди от раствора путем вакуумного фильтрования и промывка осадка методом декантации.** После того как весь осадок почернеет, снять стакан с огня и оставить для отстаивания осадка. Приготовить прибор для вакуумного фильтрования (см. рис. 8): вырезать из фильтровальной бумаги круг с диаметром меньше диаметра воронки Бюхнера, но закрывающий все отверстия в дне воронки, положить его на дно воронки, смочить несколькими каплями дистиллированной воды и слегка прижать пальцами к фарфоровому дну воронки. Плавное включить водоструйный насос. Убедиться, что фильтр плотно присосался к дну воронки и нигде не прорвался. Если произойдет прорыв фильтра над одним из отверстий в дне воронки или обнаружится подсос воздуха с какого-либо края фильтра, следует закрыть водоструйный насос и заменить круг фильтровальной бумаги новым.

Убедившись, что фильтрование идет нормально, не выключая водоструйного насоса, сливать в воронку по палочке отстоявшийся раствор из стакана, стараясь не взмучивать осадок оксида меди. Когда весь раствор будет перенесен в воронку Бюхнера, промыть осадок в стакане 2—3 раза методом декантации. Для этого доба-

вить в стакан с осадком 5—8 мл дистиллированной воды, перемешать круговым движением стакана или стеклянной палочкой и дать осадку отстояться. Через 2—3 мин осторожно перенести отстоявшуюся промывную воду по палочке в ту же воронку Бюхнера, оставляя осадок в стакане. Эта операция носит название декантации. При третьей промывке взмутить осадок и перенести его на фильтр вместе с промывной водой. По окончании фильтрования отделить колбу Бунзена от насоса, сняв каучук с отростка колбы Бунзена, после чего выключить насос.

**Прокаливание оксида меди.** Отфильтрованный осадок тщательно просушить между листками фильтровальной бумаги и перенести шпателем в фарфоровый тигель. На кольцо штатива положить фарфоровый треугольник и поставить на него тигель с осадком. Нагревать тигель сначала на слабом пламени, избегая сильного вспучивания массы водяными парами, а после прекращения выделения пара прокалить 5—10 мин на сильном пламени горелки. Выключить горелку и оставить тигель для охлаждения.

**Получение меди восстановлением ее оксида водородом.** Небольшое количество остывшего оксида поместить тонким слоем в изогнутую стеклянную трубку 1 (внутренний диаметр 6—8 мм), закрепленную в каучуковой пробке 2 (рис. 25). Колбочку 3 вместимостью 100—150 мл закрепить в лапке штатива, налить в нее 30—40 мл 4 н. раствора хлороводородной кислоты. Внести 2—3 кусочка цинка и закрыть колбу пробкой с отводной трубкой, в которую был помещен оксид меди. В течение 3—4 мин пропустить водород через трубку при комнатной температуре, чтобы вытеснить из прибора весь воздух. После этого **о с т о р о ж н о** (во избежание взрыва) нагревать трубку с оксидом меди слабым пламенем горелки. Как изменяется цвет вещества в трубке? Почему?

**Запись данных опыта.** Составить последовательный ряд формул химических соединений, которые были получены в работе, начиная с безводного сульфата меди, кончая металлической медью. Написать уравнения реакций, протекавших при получении каждого последующего вещества из предыдущего. Отметить приемы работы, с которыми пришлось встретиться впервые.

---

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Определить: а) число молей магния в 0,486 г магния; б) число молей сульфата алюминия в 34,2 г его; в) число молей воды в 1 л при 4 °С и  $1,013 \cdot 10^5$  Па\*.  
 Ответ: а) 0,02 моль; б) 0,1 моль; в) 55,6 моль.
2. Выразить в молях и в граммах: а)  $6,02 \cdot 10^{21}$  молекул ацетилену  $C_2H_2$ ; б)  $2,00 \cdot 10^{23}$  молекул фосгена  $COCl_2$ .  
 Ответ: а) 0,01 моль; 0,26 г; б)  $\frac{1}{3}$  моль; 33 г.
3. Одинаково ли число молекул: а) в 1 г водорода и в 1 г кислорода; б) в 1 моль водорода и в 1 моль кислорода?
4. Найти простейшую и истинную формулу газа, имеющего следующий состав: 82,76% С; 17,24% Н. Плотность по воздуху равна 2,01.
5. При прокаливании 2,94 г кристаллогидрата хлорида кальция выделилось 1,45 г воды. Составить формулу данного кристаллогидрата.
6. Какой объем при  $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па и  $t = 0$  °С займет 1 кг смеси газов, имеющих состав [в % (масс.)]:  
 а) 20% NO; 40%  $N_2$  и 40%  $CO_2$ ;  
 б) 20%  $C_2H_2$ ; 40%  $CH_4$  и 40% CO.  
 Ответ: а) 673 л; б) 1052 л.
7. Определить молекулярные массы газов, если:  
 а) 0,29 л газа при температуре 27 °С и давлении  $1,064 \cdot 10^5$  Па имеют массу 0,32 г;  
 б) 1,56 л газа при температуре 27 °С и давлении  $1,037 \cdot 10^5$  Па имеют массу 2,86 г.  
 Ответ: а) 25,6; б) 44.
8. Плотность газов по воздуху равна:  
 а) 0,9; б) 2,45.  
 Определить массу 1 л каждого газа.  
 Ответ: а) 1,16 г; б) 3,17 г.
9. Из скольких атомов состоят молекулы: а) паров серы при температуре 950 °С, если плотность их по воздуху равна 2,2; б) паров сурьмы при 2000 °С, если плотность их по водороду равна 60,88?
10. При прокаливании некоторого количества нитрата свинца (II) масса его уменьшилась на 2,16 г. Определить массу в граммах и число молей взятой соли и объемы полученных кислорода и диоксида азота при нормальных условиях.  
 Ответ:  $Pb(NO_3)_2$  — 6,62 г; 0,02 моль;  $V_{O_2} = 0,224$  л;  $V_{NO_2} = 0,448$  л.
11. Сколько нужно взять карбоната кальция, чтобы полученным при его разложении диоксидом углерода наполнить баллон вместимостью 40 л при температуре 15 °С и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па.  
 Ответ: 1,69 кг.
12. Какой объем кислорода, взятого при 300 °С и давлении  $5,06 \cdot 10^5$  Па, израсходован на сгорание 10 кг каменного угля до образования  $CO_2$ , если в угле содержалось 94% С? Какой объем при тех же условиях займет полученный диоксид углерода?  
 Ответ: 7,36 м<sup>3</sup>.
13. Определить процентное содержание карбоната кальция в известняке, если при прокаливании 1 г этого известняка получено 0,225 л диоксида углерода при 0 °С и  $0,904 \cdot 10^5$  Па. Считать, что в известняке нет карбонатов других металлов, кроме кальция.  
 Ответ: 89,7%.

\* Нормальное атмосферное давление 1 атм = 101,325 кПа =  $1,013 \times 10^5$  Па = 760 мм рт. ст.

14. Вычислить эквивалентные массы следующих элементов:

а) олова, если при нагревании 0,92 г его в токе кислорода образуется 1,17 г оксида олова; б) олова, если при восстановлении 1,17 г оксида олова водородом получено 0,16 г воды; в) магния, если при нагревании в токе кислорода масса его увеличилась на 66,7%; г) марганца, если при восстановлении 2,17 г оксида марганца алюминием получилось 1,7 г оксида алюминия  $Al_2O_3$ .

Ответ: а) 29,7 г; б) 59,3 г; в) 12,0 г; г) 13,7 г.

15. 1 г калия соединяется с 0,9 г хлора, а также с 2,0 г брома. Найти эквивалентные массы калия и брома, если эквивалентная масса хлора равна 35,5 г.

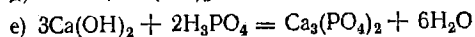
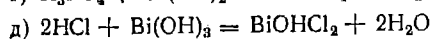
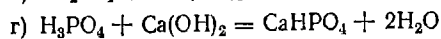
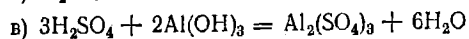
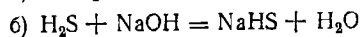
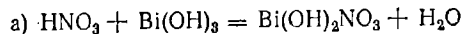
Ответ: 39 г; 78 г.

16. Сколько оксида получится при окислении 3 г металла, эквивалентная масса которого равна 9 г?

Ответ: 5,7 г.

17. Написать формулу соединения сурьмы: а) с серой, б) с кислородом, если известно, что атомная масса сурьмы равна 121,8, эквивалентная масса ее 40,6 г, атомная масса серы 32, эквивалентная масса ее 16 г.

18. Определить эквивалентные массы кислот и оснований в следующих реакциях:



19. Какие объемы займут при нормальных условиях массы одного эквивалента кислорода и одного эквивалента водорода?

Ответ:  $V_{O_2} = 5,6$  л;  $V_{H_2} = 11,2$  л.

20. Определить эквивалентную массу металла, если 0,046 г его вытеснили из кислоты 62,35 мл водорода, собранного над водой при температуре 17 °С и давлении  $1,017 \cdot 10^5$  Па. Давление водяного пара при 17 °С равно  $0,193 \cdot 10^5$  Па.

Ответ: 88,9 г.

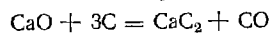
21. Определить эквивалентную массу металла, если навеска 0,0350 г этого технического металла, имеющего 20% примесей (не взаимодействующих с кислотой), выделила из кислоты 11,9 мл водорода, собранного над водой при температуре 17 °С и давлении  $1,03 \cdot 10^5$  Па. Давление водяного пара при 17 °С равно  $0,193 \cdot 10^5$  Па.

Ответ: 28 г.

22. Определить процентное содержание примесей в техническом сульфиде железа, если при взаимодействии 5 г его с кислотой выделилось 0,8 л сероводорода при температуре 39 °С и давлении  $1,617 \cdot 10^5$  Па.

Ответ: 12%.

23. В электрической печи из 20 кг технического оксида кальция было получено 16 кг карбида кальция. Реакция протекает по уравнению:



Определить процентное содержание примесей в оксиде кальция и теоретический объем оксида углерода при температуре 546 °С и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

Ответ: 30% примесей;  $V_{CO} = 16,8$  м<sup>3</sup>.

### Примерный билет программированного контроля

1. Сколько молекул содержится в 1 мл любого газа при нормальных условиях?

1)  $6,02 \cdot 10^{23}$ ; 2)  $2,7 \cdot 10^{23}$ ; 3)  $3,01 \cdot 10^{20}$ ; 4)  $6,02 \cdot 10^{20}$ ; 5)  $2,7 \cdot 10^{19}$ .

2. Плотность газа по гелию равна 19,5. Какова молекулярная масса этого газа?

1) 19,5; 2) 39,0; 3) 58,5; 4) 78,0; 5) 97,5.

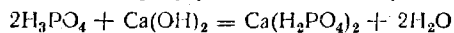
3. 0,05 г металла вытесняют из кислоты 23 мл водорода (объем приведен к нормальным условиям с учетом давления водяного пара). Чему равна эквивалентная масса металла?

1) 5 г; 2) 1 г; 3) 15 г; 4) 20 г; 5) 25 г.

4. Сколько оксида получится при окислении 3 г металла, эквивалентная масса которого равна 12 г?

1) 3 г; 2) 6 г; 3) 5 г; 4) 10 г; 5) 12 г.

5. Чему равен эквивалент фосфорной кислоты в реакции:



1)  $\frac{1}{3}$  моль; 2)  $\frac{1}{2}$  моль; 3) 1 моль; 4)  $\frac{1}{6}$  моль; 5) 2 моль.

### РАБОТА № 3. УСТАНОВЛЕНИЕ ФОРМУЛ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

**Приборы и реактивы.** Техно-химические весы и разновес. Эксикатор. Щипцы хирургические или тигельные: Тигель № 2. Треугольник фарфоровый. Ступка с пестиком. Баня песочная. Сульфат меди кристаллический (медный купорос).

Кристаллогидраты — это вещества, кристаллизующиеся с одной или несколькими молекулами воды. Некоторые кристаллогидраты при нагревании до определенной температуры теряют только воду, а разложение вещества происходит при более высокой температуре. В частности, кристаллогидрат сульфата меди теряет полностью кристаллизационную воду при температуре 258 °С, превращаясь в безводную соль; разложение безводного сульфата меди начинается при 653 °С.

**Выполнение работы.** Прокалить фарфоровый тигель, охладить его в эксикаторе (см. рис. 6) и взвесить на техно-химических весах с точностью до 0,02 г. Насыпать в тигель около  $\frac{1}{2}$  объема цилиндрической пробирки (около 1—1,3 г) растертого в порошок кристаллогидрата сульфата меди или сульфата магния и взвесить его, пользуясь теми же весами и разновесом. Вычислить массу взятой соли. Поставить тигель с солью на песочную баню и нагревать 30—40 мин при температуре 240—260 °С. При работе с сульфатом меди наблюдать за изменением цвета соли. По окончании обезвоживания (сульфат меди при этом полностью побелеет) снять тигель щипцами с песочной бани, поставить в эксикатор и оставить там на 10—20 мин до полного охлаждения.

Почему нельзя тигель с солью охлаждать на воздухе?

Остывший тигель вынуть из эксикатора и взвесить.

Поставить тигель вторично на песочную баню и нагревать еще 10—15 мин, после этого тигель снова охладить в эксикаторе и взвесить. Повторять нагревание и взвешивание тигля до тех пор, пока разница показаний двух последних взвешиваний будет не более 0,02 г.

**Запись данных опыта и расчет.** Все наблюдения и измерения записать в лабораторный журнал:

Масса тигля,  $m_1$ , г.

Масса тигля с кристаллогидратом,  $m_2$ , г.

Масса кристаллогидрата,  $m_3 = m_2 - m_1$ , г.

Масса тигля с солью после первого, второго и третьего прокаливания,  $m_4$ , г;  $m_4''$ , г;  $m_4'''$ , г.



Постоянная масса тигля с безводной солью,  $m_4$ , г.

Масса удаленной воды,  $m_5 = m_2 - m_4$ , г.

Масса безводной соли,  $m_3 = m_4 - m_1$ , г.

Рассчитать число молей воды, приходящейся на 1 моль безводной соли, и составить химическую формулу кристаллогидрата.

Примечание. При работе с аналитическими весами навеску можно уменьшить до 0,05—0,03 г.

#### РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

**Приборы и реактивы.** Весы техно-химические и разновес. Мерный цилиндр на 1000 мл. Баллон с диоксидом углерода или аппарат Киппа с двумя промывными склянками. Колба вместимостью 500—1000 мл с пробкой. Термометр. Барометр. Карандаш восковой. Мрамор. Растворы: хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>).

**Выполнение работы.** Сухую колбу плотно закрыть пробкой и отметить восковым карандашом уровень, до которого пробка вошла в горло колбы. Взвесить колбу с пробкой на техно-химических весах с точностью до 0,02 г ( $m_1$ ).

Наполнить колбу 10 диоксидом углерода из баллона через редуктор или из аппарата Киппа, которым пользуются для получения непрерывного тока газа в химических лабораториях (рис. 26). Он состоит из двух частей: нижней, представляющей собой два соединенных между собой резервуара 2 и 3, и верхней — шарообразной воронки 1, удлиненный конец которой доходит почти до дна резервуара 3. В верхней части резервуара 2 имеется тубус 5, который закрыт пробкой с газоотводной трубкой, имеющей кран 6. В нижнем резервуаре 3 также имеется тубус 4, служащий для выливания жидкости из прибора. Чтобы зарядить аппарат, в резервуар 2 насыпают через тубус 5 твердое вещество. Размер кусочков твердого вещества должен быть таким, чтобы вещество не попадало в резервуар 3 через щель. Для надежности в месте

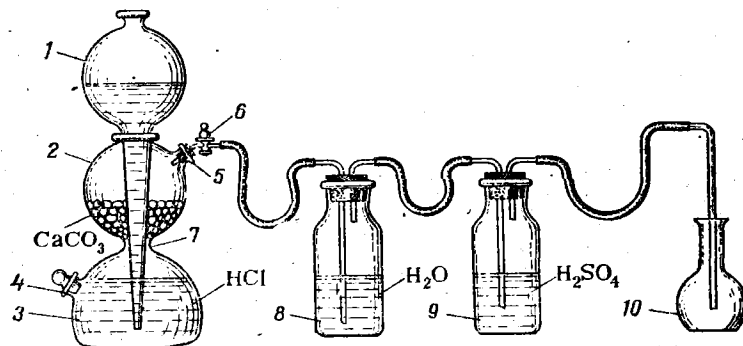
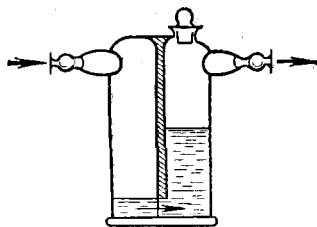


Рис. 26. Установка для получения и очистки диоксида углерода, состоящая из аппарата Киппа, промывных склянок и приемника  $\text{CO}_2$ .

1 — шарообразная воронка; 2, 3 — соединенные между собой резервуары; 4, 5 — тубусы; 6 — кран; 7 — перетяжка; 8, 9 — промывные склянки; 10 — приемник  $\text{CO}_2$ .

Рис. 27. Промывная склянка Тищенко.



перетяжки 7 помещают круглую резиновую прокладку с отверстием по середине для воронки 1 и несколькими небольшими отверстиями для свободного движения жидкости. Затем тубус 5 закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Кран 6 открывают и в прибор

через воронку 1 сверху наливают кислоту в таком количестве, чтобы твердое вещество в резервуаре 2 было ею покрыто (слишком много жидкости наливать не следует). Начинается реакция между кислотой и твердым веществом, сопровождающаяся выделением газа.

Кран 6 закрывают, и, если прибор герметичен, кислота вытесняется из среднего шара 2 под давлением выделяющегося в процессе реакции газа. Как только вся жидкость будет вытеснена из шара 2 в резервуары 3 и 1, реакция прекращается, и газ перестает выделяться.

Для возобновления выделения газа вновь открывают кран 6, жидкость при этом поднимается в средний резервуар 2, приходит в соприкосновение с твердым веществом, и аппарат начинает работать. По окончании работы кран 6 снова закрывают. Для получения диоксида углерода в резервуар 2 помещают мрамор, а через воронку 1 наливают хлороводородную кислоту. Почему в данном случае нельзя пользоваться серной кислотой? В данной работе необходимо пропустить газ через две промывные склянки (см. рис. 26), одна из которых 8 наполнена водой, чтобы очистить газ от примеси хлористого водорода, а другая 9 — концентрированной серной кислотой для осушки газа. В качестве промывных склянок удобно также пользоваться склянками Тищенко (рис. 27).

Газ следует пропускать в колбу медленно, чтобы можно было считать пузырьки в промывных склянках. Через 15—20 мин, не закрывая крана у аппарата Киппа, медленно вынуть газоотводную трубку из колбы и тотчас закрыть колбу пробкой. Не нагревать колбу руками, для чего при закрывании пробкой держать колбу пальцами за горлышко на весу в вертикальном положении. Зачем необходима эта предосторожность?

Взвесить колбу с диоксидом углерода на тех же весах и с той же точностью, что и колбу с воздухом ( $m_2$ ).

Произвести контрольный опыт. В ту же колбу дополнительно пропускать газ в течение 5 мин и снова взвесить колбу. Если воздух из колбы был полностью вытеснен диоксидом углерода, то результаты первого и второго взвешивания не должны расходиться более чем на 0,02 г.

Измерить рабочий объем колбы  $V_1$ , для чего наполнить колбу дистиллированной водой до черты на шейке колбы и измерить объем воды, вылив ее в мерный цилиндр.

Записать атмосферное давление и температуру, при которых производится опыт.

**Запись данных опыта и расчеты.** Данные опыта записать в следующем виде:

Масса колбы с пробкой и воздухом,  $m_1$ , г.

Масса колбы с пробкой и диоксидом углерода,  $m_2$ , г.

Объем газа в колбе,  $V_1$ , мл.

Температура,  $t$ , °С; абсолютная температура,  $T$ , К.

Атмосферное давление,  $p$ .

Вычислить объем газа  $V_0$  при нормальных условиях по уравнению Клапейрона:

$$\frac{V_0 p_0}{T_0} = \frac{V p}{T}$$

Вычислить массу воздуха  $m_3$  и массу водорода  $m_4$  в объеме колбы, учитывая, что при 0 °С и  $1,013 \cdot 10^5$  Па (760 мм рт. ст.) масса 1 л воздуха равна 1,293 г, а 1 л водорода — 0,089 г.

Найти массу пустой (без воздуха) колбы с пробкой,  $m_5 = m_1 - m_3$ .

Найти массу диоксида углерода в объеме колбы,  $m_6 = m_2 - m_5$ .

Определить относительную плотность диоксида углерода по воздуху  $\rho_{\text{возд}}$  и по водороду  $\rho_{\text{H}}$ . Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  по уравнениям:

$$\text{а) } M = 29 \rho_{\text{возд}} \quad \text{в) } M = \frac{m_6}{V_0} \cdot 22,4$$

$$\text{б) } M = 2 \rho_{\text{H}} \quad \text{г) } M = \frac{m_6 T}{\rho V}$$

Определить абсолютную и относительную погрешности опыта.

#### **РАБОТА № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА**

**Приборы и реактивы.** Прибор для определения эквивалента металла. Аналитические весы и разновес. Термометр. Барометр. Мензурка на 25—50 мл. Стаканчик химический вместимостью 50 мл. Воронка с длинным концом. Фильтровальная бумага. Навеска металла (х. ч.) около 0,1 г. Раствор хлороводородной кислоты 2 н.

**Выполнение работы.** Опыт проводится в приборе, показанном на рис. 28. Прибор состоит из бюретки 1 вместимостью 100 мл, уравнительного сосуда 2 и стеклянного тройника 3, на один конец которого надета каучуковая трубка с зажимом. На другой конец тройника надета каучуковая пробка 4, плотно закрывающая бюретку, третий конец тройника присоединяется к склянке Оствальда 5. Кусочек металла (0,1 г) взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0002 г на предварительно взвешенном часовом стекле. Взвешенный металл поместить в одно колено склянки Оствальда. В другое колено, через специальную воронку с длинным концом налить 10—12 мл 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Осторожно укрепить склянку Оствальда в зажиме штатива и присоединить к тройнику, плотно закрыв пробки в бюретке

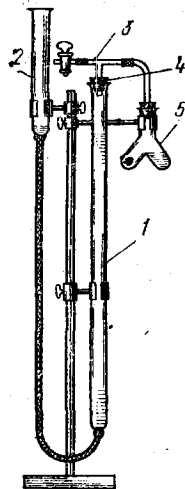


Рис. 28. Прибор для определения эквивалента металла:

1 — бюретка на 100 мл; 2 — уравнильный сосуд; 3 — стеклянный тройник с каучуковой трубкой и краном; 4 — каучуковая пробка; 5 — склянка Оствальда с пробкой.

и в склянке Оствальда. При открытом зажиме на тройнике довести с помощью уравнильного сосуда 2, поднимая и опуская его, уровень воды в бюретке 1 точно до метки «0» (нижний уровень мениска воды и нулевое деление бюретки должны совпасть и быть на уровне глаза). Закрывать зажим и испытать прибор на герметичность, для чего опустить уравнильный сосуд так, чтобы уровень воды в нем был ниже уровня воды в бюретке, и в таком положении укрепить его. При опускании уравнильного сосуда уровень воды в бюретке несколько понизится. Если через 1—2 мин дальнейшего понижения не будет, прибор можно считать герметичным. Изменяется ли масса

газа в герметически закрытом приборе при изменении положения уравнильного сосуда? Под каким давлением по сравнению с атмосферным будет находиться газ в сосуде, если уровень в бюретке а) выше уровня в уравнильном сосуде; б) ниже уровня в сосуде; в) на одном уровне.

После испытания прибора на герметичность, не поднимая уравнильный сосуд, наклонить штатив и перелить кислоту в колено, где находится металл. Тотчас начинается выделение водорода и вытеснение воды из бюретки в уравнильный сосуд. По окончании реакции следует подождать 10—15 мин, чтобы газ в приборе принял температуру окружающего воздуха. Привести воду в бюретке и уравнильном сосуде к одному уровню и, если в течение 1 мин не наблюдается изменения уровня, определить объем выделившегося водорода от нуля до данного уровня.

**Запись данных опыта и расчеты.** Все наблюдения записать в журнал. Ответить на поставленные вопросы. Результаты измерений записать по следующей форме:

Масса стекла,  $m_1$ , г.

Масса стекла с металлом,  $m_2$ , г.

Масса металла,  $m_3 = m_2 - m_1$ , г.

Объем выделившегося водорода,  $V$ , мл.

Температура,  $t$ , °С.

Абсолютная температура,  $T$ , К.

Атмосферное давление,  $p$ .

Давление насыщенного водяного пара при данной температуре  $p_{H_2O}$  (см. Приложение, табл. 2).

Парциальное давление водорода,  $p_{H_2} = p - p_{H_2O}$ .

Рассчитать эквивалент металла двумя путями.

1. Вычислить массу вытесненного водорода по уравнению Клапейрона—Менделеева  $p_{H_2} V = (m/M) RT$ . На основании закона эквивалентов вычислить эквивалент данного металла.

2. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по уравнению Клапейрона:  $V_0 p_0 / T_0 = V p / T$ . Зная объем эквивалента водорода, рассчитать эквивалент металла. Сделать схематический рисунок прибора.

#### РАБОТА № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА КАРБОНАТА НАТРИЯ\*

**Приборы и реактивы.** Колба вместимостью 50 мл с газоотводной трубкой, комбинированной из стеклянных и каучуковой трубок. Мерный цилиндр вместимостью 100 мл. Кристаллизатор. Стеклянная пластинка. Карбонат натрия б/в. Растворы: хлорида натрия (насыщенный); хлороводородной кислоты (2 н.).

**Выполнение работы.** Провести определение эквивалента карбоната натрия по известному эквиваленту диоксида углерода. Наполнить кристаллизатор 1 (рис. 29) на половину его объема насыщенным раствором поваренной соли, в котором растворимость диоксида углерода меньше, чем в воде. Тем же раствором наполнить вровень с краями мерный цилиндр 2 вместимостью 100 мл и закрыть его стеклянной пластинкой, надвигая последнюю скользящим движением. Перевернуть цилиндр вверх дном и опустить в кристаллизатор. Удалить под раствором стеклянную пластинку и закрепить цилиндр в лапке штатива так, чтобы края цилиндра были ниже уровня раствора в кристаллизаторе, следя за тем, чтобы в цилиндр не попал воздух.

В колбочку вместимостью 50 мл налить 8—10 мл 2 н. раствора хлороводородной кислоты, вытереть горло колбы фильтровальной бумагой и закрепить ее в штативе в горизонтальном положении. Взвесить на аналитических весах с точностью до 0,001 г часовое стекло с лежащим на нем квадратом (4 см × 4 см) папиросной бумаги. Поместить на бумагу 0,3—0,4 г карбоната натрия и снова взвесить с той же точностью. Навеску соли вместе с бумагой по-

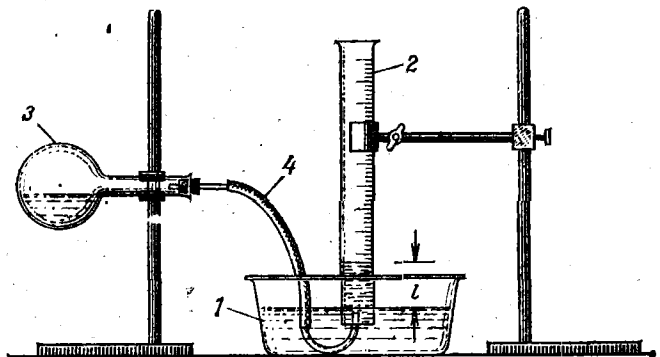


Рис. 29. Прибор для определения эквивалента карбоната натрия:  
1 — кристаллизатор; 2 — мерный цилиндр; 3 — колбочка; 4 — газоотводная трубка, комбинированная из стеклянных и каучуковой трубок.

\* Метод применим к определению эквивалента карбоната любого металла.

местить осторожно в горло колбы таким образом, чтобы кристаллы не могли преждевременно упасть в кислоту, плотно закрыть колбу пробкой с газоотводной трубкой и подвести открытый изогнутый конец трубки под цилиндр. Вынуть колбу из штатива и медленно, чтобы не происходило очень бурного выделения диоксида углерода, пересыпать карбонат натрия небольшими порциями в кислоту аккуратными наклонами колбы. В конце опыта стряхнуть бумажку с остатками кристаллов в колбу. По окончании выделения газа вновь закрепить колбу в штативе. Измерить в цилиндре объем выделившегося диоксида углерода и с помощью миллиметровой линейки измерить расстояние  $l$  от уровня воды в кристаллизаторе до уровня воды в цилиндре. Записать комнатную температуру и атмосферное давление.

**Запись данных опыта и расчеты.** Зарисовать схему прибора.

Записать данные опыта:

Масса часового стекла с бумагой,  $m_1$ , г.

Масса стекла с бумагой и солью,  $m_2$ , г.

Масса карбоната натрия,  $m_3 = m_2 - m_1$ , г.

Объем выделившегося диоксида углерода,  $V$ , мл.

Расстояние от уровня воды в кристаллизаторе до уровня воды в цилиндре,  $l$ , мм.

Температура опыта,  $t$ , °С.

Атмосферное давление,  $p$ .

По уравнению Клапейрона—Менделеева

$$p_{\text{CO}_2} V = \frac{m}{M} RT$$

вычислить массу  $m$  диоксида углерода. Для определения давления  $p_{\text{CO}_2}$  следует из атмосферного давления  $p$  вычесть давление столба жидкости  $p_{\text{р-ра}}$ . Последнее вычислить по формуле

$$p_{\text{р-ра}} = \frac{\rho_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{Hg}}} l$$

Плотность насыщенного раствора хлорида натрия  $\rho_{\text{р-ра}} = 1,20$  г/см<sup>3</sup>, плотность ртути  $\rho_{\text{Hg}} = 13,60$  г/см<sup>3</sup>. Парциальным давлением водяного пара ввиду его малого значения в насыщенном растворе поваренной соли в данном опыте можно пренебречь. Таким образом

$$p_{\text{CO}_2} = p - p_{\text{р-ра}}$$

Зная, что эквивалент кислотного оксида  $\text{CO}_2$  в реакции нейтрализации, протекающей с образованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равен половине массы его моля, и применяя закон эквивалентов

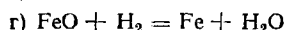
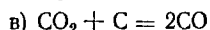
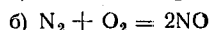
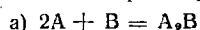
$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : \mathcal{E}_{\text{CO}_2} = m_3 : m_{\text{CO}_2}$$

вычислить эквивалент  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Найти абсолютную и относительную погрешности определения.

## СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать выражение скорости реакций:



Как изменятся скорости реакций а) и б) при увеличении концентрации исходных веществ в два раза?

2. При некоторой температуре и давлении в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,03 моль диоксида азота. Вычислить константу  $k_1$  скорости прямой реакции, протекающей по уравнению  $2NO_2 = N_2O_4$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

Ответ:  $k_1 = 300$  л/(моль·с).

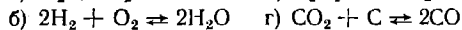
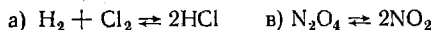
3. Константа скорости реакции  $A + 2B = AB_2$  равна  $2 \cdot 10^{-3}$  л/(моль·с).

а) Какова скорость  $v_1$  указанной реакции в начальный момент, если концентрация вещества А равна концентрации вещества В и составляет 0,4 моль/л?

б) Какова будет скорость  $v_2$  этой реакции через некоторое время  $t$ , если к этому моменту образуется 0,1 моль/л вещества  $AB_2$ ?

Ответ: а)  $v_1 = 1,28 \cdot 10^{-4}$  моль/(л·с); б)  $v_2 = 2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с).

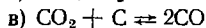
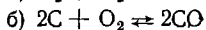
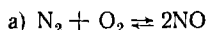
4. Как изменятся скорости прямых и обратных реакций:



если при неизменной температуре в одном случае уменьшить концентрацию каждого вещества в 2 раза, а в другом — увеличить давление в 3 раза?

Написать выражение скорости каждой реакции и дать числовой ответ.

5. Как изменятся скорости реакций в прямом и обратном направлениях при увеличении объема системы в два раза при постоянной температуре:



Дать числовой ответ и указать в каждом случае, в каком направлении сместится равновесие.

6. Вычислить температурный коэффициент скорости некоторых реакций, если при повышении температуры: а) от 10 до 50 °С скорость реакции увеличилась в 16 раз; б) от 50 до 100 °С скорость реакции увеличилась в 1200 раз.

Ответ: а) 2; б) 4,13.

7. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 1,5. Во сколько раз увеличится скорость данной реакции при повышении температуры на 30 °С?

Ответ: в 3,4 раза.

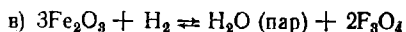
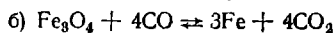
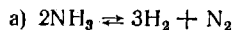
8. При повышении температуры на 10 °С скорость некоторой реакции увеличилась в 2 раза. Во сколько раз увеличится скорость этой же реакции при повышении температуры на 50 и на 20 °С?

Ответ: 1) в 32 раза; 2) в 4 раза.

9. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?

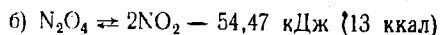
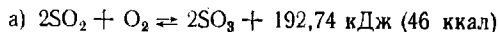
Ответ: на 40 °С.

10. Написать выражение констант равновесия для реакций:



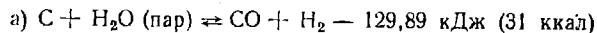
В каком направлении сместится равновесие в каждом случае при увеличении давления?

11. В каком направлении сместится равновесие следующих обратимых реакций:



при понижении температуры; при понижении давления?

12. Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо?



13. Вычислить константу равновесия  $K$  реакции  $2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}_2$ , если первоначальная масса бромида водорода была равна 0,809 г, а к моменту равновесия прореагировало 5% исходного вещества.

Ответ:  $K = 0,9 \cdot 10^{-4}$ .

14. В сосуд вместимостью 0,5 л было помещено 0,5 моль водорода и 0,5 моль азота. При некоторой температуре к моменту равновесия образовалось 0,02 моль аммиака. Вычислить константу равновесия данной системы.

Ответ:  $K = 1,97 \cdot 10^{-3}$ .

15. В сосуде вместимостью 0,5 л протекает реакция  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ . Вычислить константу равновесия  $K$  данной системы, если первоначальные массы реагирующих веществ в данном объеме были следующие:  $\text{CH}_4 - 0,8 \text{ г}$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 0,9 \text{ г}$ ;  $\text{CO} - 1,4 \text{ г}$ ;  $\text{H}_2 - 0,1 \text{ г}$  и если к моменту равновесия прореагировало 50% метана.

Ответ:  $K = 9,37 \cdot 10^{-1}$ .

16. При некоторой температуре состав равновесной смеси в объеме 10 л был следующий:  $\text{CO} - 11,2 \text{ г}$ ;  $\text{Cl}_2 - 14,2 \text{ г}$ ;  $\text{COCl}_2 - 19,8 \text{ г}$ .

Вычислить константу равновесия  $K$  реакции  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$  при данных условиях.

Ответ:  $K = 25$ .

17. Вычислить константу равновесия реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ , если при некоторой температуре и давлении в сосуд вместимостью 10 л введено 1,4 г азота и 1 г водорода. К моменту равновесия образовалось 0,85 г аммиака.

Ответ:  $K = 6,9$ .

18. Константа равновесия  $K$  реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  при некоторой температуре равна 0,3. Вычислить концентрации компонентов системы при наступлении равновесия, если первоначальная концентрация  $\text{NO}_2$  равна 9,2 г/л.

Ответ:  $[\text{NO}_2] = 0,18 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,01 \text{ моль/л}$ .

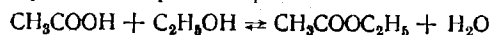
19. Определить исходные концентрации азота и водорода в моль/л и в г/л, если при наступлении равновесия системы  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  концентрации веществ были (в моль/л):  $\text{N}_2 - 0,5$ ;  $\text{H}_2 - 0,3$ ;  $\text{NH}_3 - 2$ .

Ответ:  $\text{N}_2 - 1,5 \text{ моль/л}$ ;  $42 \text{ г/л}$ ;  $\text{H}_2 - 3,3 \text{ моль/л}$ ;  $6,6 \text{ г/л}$ .

20. При некоторой температуре в закрытом сосуде были смешаны 21,2 моль водорода и 5,23 моль иода. Определить состав равновесной смеси (в моль/л), если константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  при данных условиях равна 50.

Ответ:  $\text{H}_2 = 16 \text{ моль/л}$ ;  $\text{I}_2 = 0,13 \text{ моль/л}$ ;  $\text{HI} = 10,2 \text{ моль/л}$ .

21. Константа равновесия реакции равна 4.





Вычислить концентрации всех компонентов системы при наступлении равновесия, если первоначальные концентрации были: уксусной кислоты 2 моль/л и спирта 1 моль/л.

Ответ:  $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,155$  моль/л;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,155$  моль/л;  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} = 0,845$  моль/л.

22. Определить объемный процентный состав равновесной смеси газов в реакции  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ , если при некоторой температуре константа равновесия реакции равна 0,289.

Ответ:  $\text{CO}_2 = 22,6\%$ ,  $\text{O}_2 = 77,4\%$ .

23. При некоторой температуре в системе  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  установилось равновесие; количества реагирующих веществ (в моль) оказались следующие:  $\text{CO} = 0,8$ ;  $\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = 7,2$ ;  $\text{CO}_2 = \text{H}_2 = 2,4$ . Определить массу каждого компонента в системе, если при той же температуре в данный сосуд ввели дополнительно 2 моль  $\text{CO}$ .

Ответ: 148,3 г  $\text{CO}_2$ ; 6,7 г  $\text{H}_2$ ; 112,1 г  $\text{H}_2\text{O}$ ; 51,2 г  $\text{CO}$ .

24. Определить константу равновесия реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар})$ , если при температуре около  $500^\circ\text{C}$  равновесная смесь содержит:  $\text{CO}_2 = 4\%$ ;  $\text{H}_2 = 64\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 16\%$ ;  $\text{CO} = 16\%$ . Вычислить первоначальные концентрации диоксида углерода и водорода в %.

Ответ:  $K = 1$ ;  $\text{CO}_2 = 20\%$ ;  $\text{H}_2 = 80\%$ .

25. При наступлении равновесия в реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар})$  концентрации веществ были (в моль/л):  $\text{CO}_2 = 0,004$ ;  $\text{H}_2 = 0,001$ ;  $\text{CO} = 0,02$  и  $\text{H}_2\text{O} = 0,02$ . Вычислить константу равновесия и первоначальные концентрации диоксида углерода и водорода. Концентрации оксида углерода и воды в начальный момент равны 0.

Ответ:  $K = 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{CO}_2 = 0,024$  моль/л;  $\text{H}_2 = 0,021$  моль/л.

26. При наступлении равновесия реакции  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  при некоторой температуре и давлении в объеме 0,5 л содержалось (в г):  $\text{HCl} = 3,65$ ;  $\text{O}_2 = 3,2$ ;  $\text{Cl}_2 = 7,1$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 1,8$ . Вычислить константу равновесия данной реакции и первоначальную концентрацию исходных веществ в моль/л и в г/л. Первоначальные концентрации хлора и водорода равны 0.

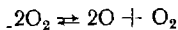
Ответ:  $K = 5$ ;  $\text{HCl} = 0,6$  моль/г;  $21,9$  г/л;  $\text{O}_2 = 0,3$  моль/л;  $9,6$  г/л.

### Примерный билет программированного контроля

1. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от  $40$  до  $70^\circ\text{C}$ ? Температурный коэффициент равен 3.

1) в 3 раза; 2) в 18 раз; 3) в 30 раз; 4) в 27 раз; 5) в 9 раз.

2. Во сколько раз увеличится скорость прямой и обратной реакции в замкнутой системе при увеличении давления в 3 раза:

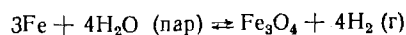


1) прямой в 6 раз, обратной в 9 раз; 2) прямой в 9 раз, обратной в 27 раз; 3) прямой в 36 раз, обратной в 94 раза; 4) прямой в 3 раза, обратной в 6 раз; 5) прямой в 18 раз, обратной в 54 раза.

3. Равновесные концентрации иодида водорода, иода и водорода равны по  $0,3$  моль/л каждого компонента. Какова первоначальная концентрация иодида водорода в системе  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ , если в начальный момент концентрации иода и водорода равны 0?

1) 0,6; 2) 1,2; 3) 2; 4) 0,9; 5) 1,8.

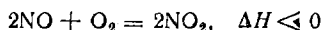
4. Какое выражение соответствует константе равновесия реакции



$$1) K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}; \quad 2) K = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}; \quad 3) K = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}_2]}{[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

$$4) K = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}_2]}{[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4}; \quad 5) K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

5. Как повлияет понижение температуры на состояние химического равновесия в системе:



1) равновесие не нарушится; 2) равновесие сместится влево; 3) равновесие сместится вправо.

## РАБОТА № 7. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Приборы и реактивы.** Секундомер. Термостат (три стакана вместимостью 200—250 мл) и крышка к нему с отверстиями для пробирок. Мензурка вместимостью 10 мл. Термометр на 50 °С. Стекланные палочки. Пипетки капельные. Фильтровальная бумага. Шпатель. Ступка с пестиком. Сульфит натрия (кристаллический). Диоксид марганца. Карбонат кальция (мел). Нитрат ртути (II). Иодид калия. Хлорид калия. Нитрат свинца. Растворы: иодата натрия (0,02 н), тиосульфата натрия (1 н., 0,5 н.), серной кислоты (2 н.), хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), крахмального клейстера, хлорида железа (III) (0,0025 н., 0,5 н., насыщ.), роданида калия (0,0025 н., насыщ.), перманганата калия (0,5 н), сульфата меди (0,5 н.), дихромата калия (0,1 н.), пероксида водорода (3%-ный), горячая вода. Для опыта 5 прибор на рис. 28.

Для опыта 6, б прибор для смещения равновесия в газообразной системе (см. рис. 30).

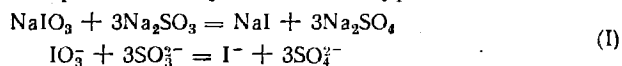
### Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции в гомогенной системе

*а) Взаимодействие иодата натрия с сульфитом натрия*

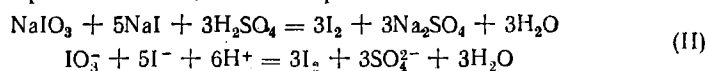
Процесс окисления сульфита натрия иодатом натрия выражается общим уравнением:



Указанная реакция протекает ступенчато по уравнениям:



После полного окисления сульфита натрия (конец первой реакции) образовавшийся иодид натрия вступает во взаимодействие с непрореагировавшим иодатом натрия:



Выделяющийся молекулярный иод образует с присутствующим в растворе крахмалом соединение, окрашивающее раствор в синий цвет. Появление синей окраски указывает на начало второй реакции и на конец первой. Может ли появиться свободный иод в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ? Так как реакция окисления сульфита иодатом протекает довольно медленно, время ее протекания можно измерить с помощью секундомера, считая началом реакции момент приливания сульфита натрия к раствору иодата, а концом — появление синей окраски.

**Выполнение работы.** В двух сухих пробирках приготовить одинаковые объемы растворов иодата натрия различной концен-

трации. Для этого в первую пробирку внести 4 капли 0,02 н. раствора иодата натрия и 12 капель дистиллированной воды, во вторую пробирку — 8 капель этого же раствора иодата натрия и 8 капель воды. Таким образом, концентрация иодата натрия во втором случае будет в два раза больше, чем в первом. Если условно обозначить молярную концентрацию иодата в пробирке № 1  $c$  моль, то в пробирке № 2 будем иметь концентрацию  $2c$  моль. Пробирки поставить в штатив. Перемешать растворы стеклянными палочками (палочки из раствора не вынимать).

Приготовить восстановительную смесь, для чего два микрошпателя сульфита натрия внести в пробирку и растворить в десяти каплях воды. В раствор добавить 10 капель свежеприготовленного крахмала и две капли 2 н. серной кислоты. Смесь размешать стеклянной палочкой. Включить секундомер. Внести две капли приготовленной восстановительной смеси в пробирку № 1. По секундомеру измерить время от момента добавления восстановительной смеси до появления в растворе синей окраски.

Также внести две капли восстановительной смеси в пробирку № 2, измеряя время по секундомеру. Сопоставить различие в концентрации иодата натрия с различием времени течения реакции (появление синей окраски) в пробирках № 1 и № 2.

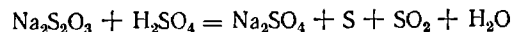
**Запись данных опыта.** Данные опыта записать в таблицу, в которой указать номер пробирки, концентрацию иодата натрия в условных единицах и время течения реакции (по секундомеру). Записать соответствующий вывод.

Как изменялась скорость реакции с изменением концентрации иодата натрия?

№ пробирки (наблюдения)	Число капель раствора $\text{NaIO}_3$	Число капель $\text{H}_2\text{O}$	Число капель восстановительной смеси	Общий объем раствора (число капель)	Концентрация $\text{NaIO}_3$	Время течения реакции по секундомеру	Скорость реакции $1/t$ , усл. ед. ( $t$ , с)
1	4	12	2	18	$c$		
2	8	8	2	18	$2c$		

**б) Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой**

Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:



**Выполнение работы.** Предварительно проделать качественный опыт, для чего в пробирку внести 5—10 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 3—5 капель 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдать появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы.

Приготовить три раствора тиосульфата натрия различной концентрации. Для этого в три сухие пробирки внести: в первую —

5 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 10 капель воды, во вторую — 10 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 5 капель воды, в третью — 15 капель того же раствора тиосульфата натрия. Первую и вторую пробирки осторожно встряхнуть. Таким образом, концентрация  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (в моль) будет: в пробирке № 1 —  $c$ , в пробирке № 2 —  $2c$ , в пробирке № 3 —  $3c$ .

Включить секундомер. В пробирку № 1 добавить одну каплю 2 н. серной кислоты. По секундомеру измерить время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Также добавить по одной капле 2 н. серной кислоты в пробирки № 2 и № 3; отмечая время до появления в растворе опалесценции.

**Запись данных опыта.** Данные опыта занести в таблицу. Начертить график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. На оси абсцисс отложить в определенном масштабе относительные концентрации тиосульфата натрия, на оси ординат — соответствующие им скорости.

## **Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции в гомогенной системе**

Для выполнения данной работы используются два общих термостата, отрегулированные на определенную температуру: один — на  $10^\circ\text{C}$ , другой — на  $20^\circ\text{C}$  выше комнатной температуры. (Также можно воспользоваться водяными банями — стакан с крышкой, в которой имеются три отверстия для термометра и двух пробирок.) (см. рис. 19).

**Выполнение работы.** Приготовить три термостата: № 1, № 2 и № 3, для чего три стаканчика на 200—250 мл наполнить на  $\frac{2}{3}$  водой. Стаканчик № 1 оставить на столе при комнатной температуре. Температуру воды измерять термометром. Стаканчики № 2 и № 3 поставить на асбестированные сетки, помещенные на кольца штатива. Под каждую сетку поставить горелку. Нагреть воду в стаканчике № 2 на  $10^\circ\text{C}$  выше температуры воды в стаканчике № 1, а в стаканчике № 3 — на  $20^\circ\text{C}$  выше, чем в стаканчике № 1. Уменьшить пламя горелки в обоих случаях и отрегулировать его так, чтобы температура воды была постоянной ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Каждый стаканчик покрыть крышкой с тремя отверстиями. В одно из отверстий вставить термометр (на  $50^\circ\text{C}$ ), конец которого опустить в воду, в другое отверстие — пробирку с 2 н. раствором серной кислоты и опущенной в него пипеткой, в третье — пробирку с 10 каплями 1 н. раствора тиосульфата натрия.

Через 10—15 мин включить секундомер. Не вынимая пробирку с тиосульфатом из термостата № 1, добавить в нее одну каплю 2 н. серной кислоты из пробирки, находящейся в том же термостате. Считая по секундомеру, измерить время от момента добавления кислоты до появления заметной опалесценции.

Повторить опыт с растворами тиосульфата натрия и серной кислоты в термостатах № 2 и № 3. Произвести отсчет времени реакции по секундомеру как и в первом случае.

**Запись данных опыта.** Полученные данные занести в следующую таблицу:

№ наблюдения	Температура опыта, °С	Время течения реакции по секундомеру	Скорость $1/t$
--------------	-----------------------	--------------------------------------	----------------

Сделать вывод о зависимости скорости химической реакции от температуры.

**Опыт 3. Влияние величины поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе**

*а) Взаимодействие нитрата ртути (II) с иодидом калия*

**Выполнение работы.** Несколько кристаллов сухих солей нитрата ртути (II) и иодида калия поместить в сухую пробирку, в другую пробирку насыпать приблизительно такое же количество этих же веществ в виде мелкого порошка. Энергично встряхнуть обе пробирки. Наблюдать появление окраски вследствие образования иодида ртути (II). Отметить различную скорость течения реакции. Влиянием какого фактора это объясняется? Написать уравнение протекающей реакции.

*б) Растворение карбоната кальция в хлороводородной кислоте*

**Выполнение работы.** Взять два небольших по возможности одинаковых кусочка мела. Один из них положить на кусочек фильтровальной бумаги и стеклянной палочкой измельчить его в порошок. Полученный порошок поместить в коническую пробирку. Второй кусочек мела целиком опустить в другую коническую пробирку. В обе пробирки одновременно добавить одинаковое количество (10—20 капель) хлороводородной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>. (Для соблюдения одновременности добавления кислоты опыт могут проводить два студента совместно.) Отметить время полного растворения мела в каждом случае.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение соответствующей реакции. Почему скорость растворения мела в этих двух случаях различна?

**Опыт 4. Влияние катализатора на скорость реакции**

*Каталитическое восстановление железа (III)*

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 10 капель 0,5 н. раствора роданида калия и по 1 капле 0,5 н. раствора хлорида железа (III). Что наблюдается? В одну из пробирок добавить 1 каплю 1 н. раствора сульфата меди. В обе пробирки внести

по 10 капель тиосульфата натрия. Наблюдать различную скорость обесцвечивания растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом натрия.

**Запись данных опыта.** Отметить все наблюдаемое. Написать уравнения реакций:

а) взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом калия, в результате которого образуется  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  красного цвета; б) восстановления железа (III) в железо (II) тиосульфатом натрия, протекающую по уравнению:



Какую окраску имеет  $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ ? Что являлось катализатором в данном опыте?

#### **Опыт 5. Определение скорости и константы скорости разложения пероксида водорода**

В водных растворах пероксид водорода самопроизвольно медленно разлагается по уравнению:  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Присутствие в растворе некоторых твердых веществ, а также катионов и анионов некоторых соединений действует каталитически, ускоряя этот процесс. В зависимости от примененного катализатора эта реакция в водных растворах может быть как гетерогенной, так и гомогенной. В данной работе катализатором является раствор дихромата калия, что и определяет гомогенный характер этой каталитической реакции.

**Выполнение работы.** Для работы используется прибор, изображенный на рис. 28. Заполнить водой уравнительный сосуд и бюретку. В одно колено пробирки Оствальда пипеткой внести 5—6 капель 0,1 н. раствора дихромата калия, в другое колено другой пипеткой — 1 мл 3%-ного раствора пероксида водорода. (Рассчитать, какой объем займет выделившийся кислород, считая плотность раствора пероксида водорода  $1 \text{ г/см}^3$ .) Осторожно соединить пробирку Оствальда с бюреткой, плотно закрыв ее пробкой. При открытом зажиме с помощью уравнительного сосуда установить уровень в бюретке на нулевое деление, закрыть зажим и проверить прибор на герметичность, поднимая или опуская уравнительный сосуд. При наличии герметичности установить уровень жидкости в бюретке на нулевое деление и в таком положении укрепить уравнительный сосуд. Осторожно повернуть пробирку и полностью перелить раствор пероксида водорода в другое колено пробирки. Одновременно включить секундомер. Наблюдаемое изменение цвета раствора объясняется образованием промежуточных продуктов каталитической реакции. Произвести первое измерение и записать уровень жидкости в бюретке и время по секундомеру. В течение первых 10 мин отмечать уровень каждую минуту, при этом жидкость в бюретке и уравнительном сосуде поддерживать на одном уровне. Последующие 10 мин отмечать уровень через каждые 2 мин. После того, как реакция почти прекратится вследствие сильного падения концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , оста-

новить секундомер, а колено пробирки Оствальда с реакционной смесью опустить в стакан с горячей водой и выдержать в ней 4—6 мин. Восстановление первоначальной окраски раствора, характерной для дихромата калия, указывает на конец разложения промежуточных продуктов реакции, а следовательно, и на полное разложение  $H_2O_2$ . Охладить прибор в течение 5—10 мин до комнатной температуры, привести давление в приборе к атмосферному и записать уровень жидкости в бюретке. По данным опыта построить график зависимости объема выделившегося кислорода от времени и для четырех точек кривой рассчитать константу скорости реакции разложения пероксида водорода по уравнению:

$$k = \frac{\lg V_0 - \lg (V_0 - V_\tau)}{0,4343}$$

где  $V_0$  — общий объем выделившегося кислорода;  $V_\tau$  — объем кислорода, выделившийся за время  $\tau$ .

Какой фактор влиял на изменение скорости реакции во времени? Изменялась ли от этого фактора константа скорости?

### **Опыт 6. Смещение химического равновесия обратимых реакций**

*а) Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия*

**Выполнение работы.** В четыре конические пробирки внести по 5—7 капель 0,0025 н. растворов хлорида железа (III) и роданида калия. Растворы размешать стеклянной палочкой и поставить в штатив. Одну пробирку с полученным раствором сохранить для сравнения результатов опыта. В остальные пробирки добавить следующие реактивы: в первую — 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую — 1 каплю насыщенного раствора роданида калия, в третью — несколько кристалликов хлорида калия. Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

**Запись данных опыта.** Записать свои наблюдения. Составить уравнение соответствующей обратимой реакции и написать выражение константы равновесия.

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии?

2. Какое вещество придает раствору красную окраску?

3. Как изменяется интенсивность окраски раствора и в каком направлении смещается равновесие данной равновесной системы при добавлении: а) хлорида железа (III); б) роданида калия; в) хлорида калия?

4. Как изменяются при этом в каждом случае концентрации компонентов равновесной системы:

а) роданида железа; б) хлорида калия; в) хлорида железа (III); г) роданида калия по сравнению с их концентрациями при установлении первоначального равновесия?

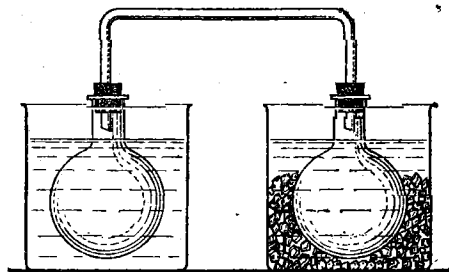
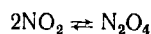


Рис. 30. Прибор для смещения равновесия в системе  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ .

б) *Влияние температуры на смещение равновесия*

**Выполнение работы.** В цилиндрическую пробирку на  $\frac{1}{4}$  ее объема насыпать нитрата свинца и закрыть пробкой с изогнутой трубкой. Пробирку укрепить в штативе и осторожно нагревать ее на маленьком пламени горелки до полного разложения нитрата свинца. Выделяющимся диоксидом азота наполнить две сухие микроколбочки, опуская в них поочередно газотводную трубку прибора. Наполненные газом колбочки соединить П-образной трубкой (рис. 30), на концы которой вместо пробок можно надеть маленькие кусочки резиновой трубки и плотно закрыть колбочки. Отметить бурый цвет диоксида азота. Приготовить два стаканчика: один — с горячей, другой — с холодной водой со льдом. Одновременно осторожно опустить в них обе микроколбочки. Наблюдать усиление окраски газа в горячей воде и обесцвечивание в холодной. В данном случае имеет место обратимая реакция полимеризации диоксида азота  $\text{NO}_2$  бурого цвета, протекающая с образованием бесцветного димера азота  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



На основании принципа Ле-Шателье и данных опыта решить вопрос о тепловом эффекте прямой и обратной реакций.

## ГЛАВА 5

### ЭНТАЛЬПИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

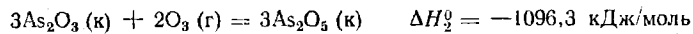
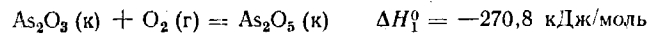
#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ \*

1. При каких условиях тепловой эффект химической реакции численно равен изменению энтальпии?
2. Почему энтальпия нейтрализации сильных кислот и оснований одинакова для различных кислот и оснований, а энтальпия нейтрализации слабых кислот и оснований зависит от природы реагирующих веществ?
3. Каково соотношение между величинами теплоты нейтрализации сильных кислот сильными основаниями и теплоты диссоциации воды?

\* При решении задач 7 и 8 следует пользоваться табл. 3 Приложения.

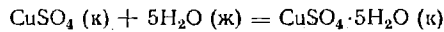


4. Из данных по окислению  $As_2O_3$  кислородом и озоном вычислить изменение энтальпии при переходе 1 моль кислорода в озон:



Ответ: +96,4 кДж/моль.

5. Энтальпии растворения в воде кристаллогидрата  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и безводного сульфата меди равны соответственно +11,7 кДж/моль и -66,1 кДж/моль. Вычислить энтальпию присоединения 5 молекул воды к молекуле сульфата меди по реакции (в расчете на 1 моль):

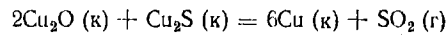


Ответ: +77,8 кДж/моль.

6. Энтальпии растворения в воде безводной соды и кристаллогидрата  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  равны соответственно -25 кДж/моль и +67 кДж/моль. Вычислить энтальпию присоединения 10 молекул воды к молекуле карбоната натрия.

Ответ: +91,2 кДж/моль.

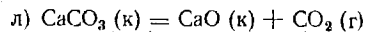
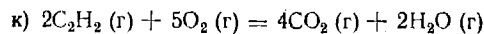
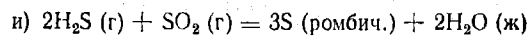
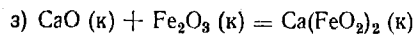
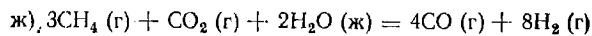
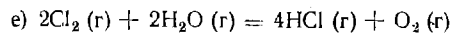
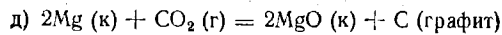
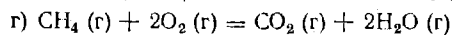
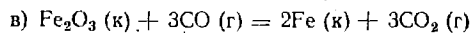
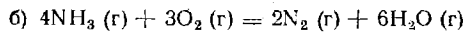
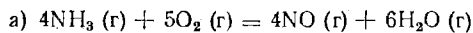
7. Вычислить энтальпию реакции



по энтальпиям образования веществ, участвующих в реакции.

Ответ: -115,5 кДж/моль.

8. Вычислить стандартные изменения энтальпии в реакциях:

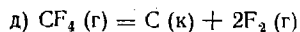
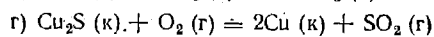
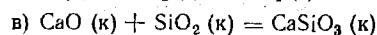
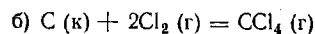
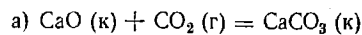


### Примерный билет программированного контроля

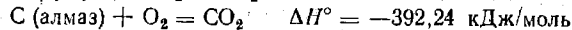
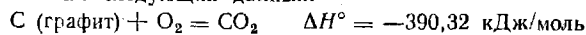
1. Какие реакции называются экзотермическими?

1)  $Q_p < 0$ ; 2)  $\Delta S < 0$ ; 3)  $\Delta S > 0$ ; 4)  $\Delta H > 0$ ; 5)  $\Delta H < 0$

2. Указать уравнение реакции,  $\Delta H^0$  которой является энтальпией образования вещества:



3. Определить энтальпию реакции перехода графита в алмаз (в кДж/моль) на основании следующих данных:



- 1) +788,64; 2) +1,88; 3) -390,32; 4) -1,05; 5) -43,95.  
 4. При разложении 0,5 моль  $\text{CO}_2$  поглощается 196,7 кДж теплоты. Определить энтальпию образования  $\text{CO}_2$  (в кДж/моль):  
 1) +390; 2) -390; 3) -155; 4) +155; 5) +780.  
 5. Для какого вещества энтальпия образования равна нулю?  
 1)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3)  $\text{O}_2$ ; 4)  $\text{CaCO}_3$ ; 5)  $\text{O}_3$ .

### Указания к лабораторным работам № 8, 9 и 10

**Приборы и реактивы** (для всех работ данной главы). Калориметр, мерный цилиндр вместимостью 200 мл, техно-химические весы. Карбонат натрия (безводный). Карбонат натрия кристаллогидрат. Сульфат натрия безводный. Сульфат натрия кристаллогидрат. Сульфат магния безводный. Сульфат магния кристаллогидрат. Магний (кусочки). Растворы: серной кислоты (0,1 н.), хлороводородной кислоты (1 н.), азотной кислоты (1 н.), едкого натра (1 н.), едкого кали (1 н.).

Все опыты по определению энтальпии химических реакций проводятся в калориметрах различных конструкций, которые представляют собой возможно лучше изолированный от теплообмена с внешней средой сосуд с мешалкой и термометром. Для работ по курсу общей химии рекомендуется применять сосуд Дьюара или упрощенный калориметр (рис. 31), состоящий в схематическом изображении из двух стаканов: наружного 1 вместимостью 500 мл и внутреннего 2 реакционного вместимостью 250 мл. Внутренний стакан помещается на подставку 3 из органического стекла или пробки. Сверху реакционный стакан закрывается крышкой 4 из оргстекла с тремя отверстиями: для воронки 5, проволочной мешалки 6 и термометра 7 с ценой деления 0,1 °С. Мешалка может быть ручной или присоединена к электромотору, работающему от сети через автотрансформатор. Внутренний стакан может быть выполнен также из нержавеющей стали.

Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в калориметре, определяется по формуле:

$$q = (t_{\text{к}} - t_{\text{н}}) \sum C \quad (1)$$

где  $t_{\text{к}}$  — конечная температура;  $t_{\text{н}}$  — начальная температура;  $\sum C$  — теплоемкость системы, состоящая из теплоемкости калориметрического сосуда, калориметрической жидкости и вещества.

Теплоемкость системы

$$\sum C = C_1 m_1 + C_2 m_2$$

где  $C_1$  и  $m_1$  — удельная теплоемкость и масса реакционного сосуда;  $C_2$  и  $m_2$  — те же величины для жидкости, находящейся в калориметре (сумма массы воды и массы растворенного вещества).

При использовании стеклянного реакционного сосуда теплоемкостью кало-

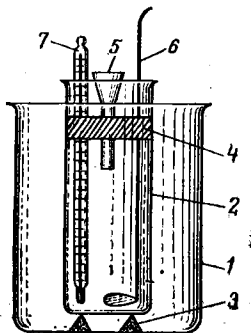


Рис. 31. Калориметр:

1 — наружный стакан; 2 — реакционный стакан; 3 — подставка; 4 — крышка; 5 — воронка; 6 — мешалка; 7 — термометр.

симметрического сосуда можно пренебречь из-за его малой теплопроводности, а при использовании сосуда из стали следует взвесить реакционный сосуд на химико-технических весах ( $m_1$ ); а удельную теплоемкость  $C_1$  принять равной 0,42 кДж/(кг·К). Удельную теплоемкость растворов и их плотность можно принять равными этим величинам для воды, т. е. удельная теплоемкость равна 4,2 кДж/(кг·К), а плотность равна единице. Тогда уравнение (1) примет вид:

для стеклянного сосуда

$$q = (t_K - t_H) m_2 \quad (2)$$

для стального сосуда

$$q = (t_K - t_H) (0,1m_1 + m_2)$$

Пересчет теплового эффекта на 1 моль вещества ( $Q_M$ ) производится по формуле

$$Q_M = q \frac{M}{m}$$

Следовательно энтальпия равна

$$\Delta H = -Q_M = -q \frac{M}{m} \quad (3)$$

где  $M$  — мольная масса растворяемого вещества;  $m$  — навеска вещества, г.

**Выполнение работ.** Все работы по определению энтальпии химических процессов следует проводить в одинаковой последовательности. Поместить в реакционный сосуд измеренный мензуркой объем воды или раствора и дождаться выравнивания температуры калориметра и окружающей среды, для чего, выждав предварительно 3—5 мин, записывать показания термометра в течение 3 мин с интервалом в 1 мин. Убедившись, что температура практически не меняется, принять ее за  $t_H$ .

Затем внести через сухую воронку взвешенное на химико-технических весах или измеренное в мензурке количество реагирующего вещества, и непрерывно, перемешивая раствор мешалкой, измерять температуру через 30 с до плавного изменения температуры или ее постоянства (обычно 3—4 мин). После этого продолжать измерения через 1 мин в течение еще 3 мин. Результаты наблюдений записывать в таблицу:

Время от начала опыта, мин	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
----------------------------	---	-----	---	-----	---	-----	---	-----	---	-----

Температура, °С

Построить график изменения температуры со временем на клетчатой или миллиметровой бумаге, отложив на оси ординат

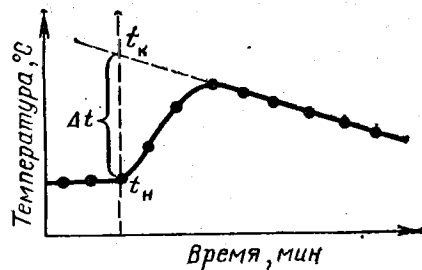


Рис. 32. График изменения температуры со временем.

температуру, а на оси абсцисс — время (в мин). На рис. 32 приведен примерный вид этого графика. Произвести экстраполяцию плавного линейного хода температуры конечного периода к моменту начала реакции. Эта величина представляет собой

$t_k$  — конечную температуру процесса с учетом теплообмена калориметра с окружающей средой. Таким образом определяется необходимая для всех расчетов величина  $\Delta t = t_k - t_n$ .

#### РАБОТА № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ К БЕЗВОДНОЙ СОЛИ (ЭНТАЛЬПИИ ГИДРАТАЦИИ)

Энтальпию реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли можно определить из данных по энтальпиям растворения безводной соли и ее кристаллогидрата, пользуясь законом Гесса. Студенты одной подгруппы могут получать разные соли.

**Выполнение работы.** Получить у преподавателя безводную соль и ее кристаллогидрат. При использовании стального реакционного стакана взвесить его на техно-химических весах ( $m_1$ ) (при стеклянном сосуде этого делать не надо) и налить в него мерным цилиндром 25 мл дистиллированной воды. Взвесить на листе бумаги на техно-химических весах (с точностью до 0,02 г) 1,5–2 г безводной соли, выданной преподавателем, и быстро всыпать соль в калориметрический сосуд. Вести опыт, как указано выше.

Такой же опыт провести с кристаллогидратом данной соли.

**Запись данных опыта и расчеты.**

Навеска безводной соли,  $m_{\text{соли}}$ .

Масса воды,  $m_{\text{воды}}$ .

Начальная температура,  $t_n$ .

Конечная температура,  $t_k$ .

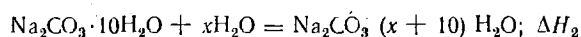
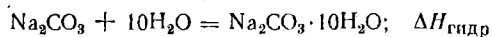
$$t_k - t_n = \Delta t$$

Вычислить энтальпию растворения 1 моль безводной соли  $\Delta H_1$  по формуле (3), принимая  $C_1 = C_2 = 1$ .

Аналогично сделать запись и расчет энтальпии растворения 1 моль кристаллогидрата  $\Delta H_2$ .

Рассчитать энтальпию гидратации безводной соли  $\Delta H_{\text{гидр}}$ , исходя из следующих соображений. Энтальпия растворения безводной соли  $\Delta H_1$  является суммарной энтальпией гидратации безводной соли  $\Delta H_{\text{гидр}}$  и растворения полученного кристаллогидрата.

драта  $\Delta H_2$ . Процесс гидратации и процесс растворения образовавшегося кристаллогидрата можно выразить двумя термохимическими уравнениями (например, для  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ):



По закону Гесса

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_2$$

Вычислить  $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ$  безводной соли и, сравнив полученное значение с приводимыми ниже табличными данными, определить погрешность.

Формула кристаллогидрата	$\Delta H_{\text{гидр}}^\circ$ , кДж/моль	Формула кристаллогидрата	$\Delta H_{\text{гидр}}^\circ$ , кДж/моль
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-91,2	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-78,7
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-95,0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-80,5

#### РАБОТА № 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ\*

Определение энтальпии нейтрализации провести для хлороводородной и азотной кислот растворами едкого натра и едкого кали и сравнить полученные таким образом четыре значения.

**Выполнение работы.** Во внутренний стакан калориметра налить отмеренные мензуркой 50 мл 1 н. раствора кислоты и поставить стакан в калориметр. Во второй стакан налить отмеренные другой мензуркой 50 мл 1 н. раствора щелочи и поставить на 3—4 мин для выравнивания температуры рядом с калориметром. Определить начальную температуру калориметра, влить через воронку щелочь в кислоту и при перемешивании вести опыт, как указано на с. 50.

Вычислить по уравнению (2) количество теплоты, выделившейся в калориметре при нейтрализации. Это количество теплоты относится к нейтрализации 0,05 моль кислоты. Рассчитать энтальпию нейтрализации на 1 моль в кДж/моль. Сравнить значения, полученные всеми студентами, вычислить среднее значение и сравнить его с табличным значением энтальпии нейтрализации, равным  $-57,22$  кДж при образовании 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Каждому студенту вычислить относительную погрешность опыта.

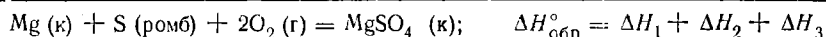
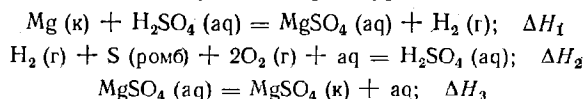
\* Описанным способом можно определить энтальпию нейтрализации только сильных кислот сильными основаниями в разбавленных растворах, так как она не зависит от их природы, и взаимодействие определяется реакцией



При нейтрализации слабых кислот и слабых оснований энтальпия нейтрализации меньше, так как при ионизации кислоты и основания затрачивается энергия.

## РАБОТА № 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛИ

Энтальпию образования соли  $\text{MgSO}_4$   $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  можно вычислить по закону Гесса из следующих трех уравнений:



Энтальпию растворения магния  $\Delta H_1$  и его безводного сульфата в разбавленной серной кислоте  $\Delta H_3$  следует определить опытным путем, а энтальпия образования 0,1 н. раствора серной кислоты  $\Delta H_2$  по справочным данным равна  $-811,6$  кДж/моль.

**Выполнение работы.** Поместить в реакционный сосуд 100 мл 0,1 н. раствора серной кислоты и определить начальную температуру калориметра. На техно-химических весах отвесить кусочек магния массой 0,1—0,2 г с точностью до 0,02 г. Опустить магний в кислоту при работающей мешалке. Вести опыт, как указано на с. 00. Вычислить  $\Delta H_1$ . Таким же способом определить  $\Delta H_3$ , растворяя навеску 1,5—2 г безводного сульфата магния в той же серной кислоте, в которой до этого растворялся магний.

Вычислить  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_3$  из опытных данных по формулам (2) и (3).

Суммируя значения  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  и  $\Delta H_3$ , вычислить энтальпию образования  $\text{MgSO}_4$  и, сравнив ее с табличным значением, равным  $-1278,8$  кДж/моль, определить относительную погрешность опыта.

**Примечание:** при недостатке времени растворение металлического магния (происходит медленно) и его безводного сульфата могут выполнять разные студенты, при расчете они объединяют свои результаты. Кроме того, можно не растворять металлический магний, а принять его энтальпию растворения равной табличному значению:  $\Delta H_1 = -400,32$  кДж/моль.

---

## ГЛАВА 6

### РАСТВОРЫ.

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. К 500 мл 28 %-ного раствора аммиака плотностью  $0,9$  г/см<sup>3</sup> прибавили 1 л воды. Какова концентрация (в масс. %) и молярность аммиака в полученном растворе?

Ответ: 8,69%; 4,9 М.

2. Какой объем воды нужно прибавить к 500 мл 40 %-ной азотной кислоты плотностью  $1,25$  г/см<sup>3</sup> для получения 10 %-ной кислоты? Какова молярность полученного раствора?

Ответ: 1,88 л;  $\approx 0,17$  М.

3. Смешали 2 л 60%-ной серной кислоты (плотность  $1,5 \text{ г/см}^3$ ) с 3 л 14%-ного раствора ее (плотность  $1,1 \text{ г/см}^3$ ). Найти концентрацию кислоты (в %) в полученном растворе.

Ответ: 35,9%.

4. Сколько каждого вещества нужно взять для приготовления следующих растворов:

- а) 2 л 0,5 М раствора  $\text{AlCl}_3$ ;
- б) 2 л 0,5 н. раствора  $\text{AlCl}_3$ ;
- в) 400 мл 0,2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
- г) 400 мл 0,2 н. раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Ответ: а) 135,5 г; б) 44,5 г; в) 22,88 г; г) 11,44 г.

5. Определить молярность и нормальность следующих растворов:

- а) 70%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью  $1,6 \text{ г/см}^3$ ;
- б) 40%-ного раствора  $\text{NaOH}$  плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$ ;
- в) 20%-ного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  плотностью  $1,1 \text{ г/см}^3$ .

Ответ: а) 11,6 М; 23,2 н.; б) 14,4 М; 14,4 н.; в) 2,3 М; 6,9 н.

6. Определить концентрацию (в %):

- а) 4,9 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью  $1,15 \text{ г/см}^3$ ;
- б) 0,9 М раствора  $\text{HNO}_3$  плотностью  $1,03 \text{ г/см}^3$ ;
- в) 4 н. раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  плотностью  $1,21 \text{ г/см}^3$ .

Ответ: а) 20,9 %; б) 5,5%; в) 21,6%.

7. В 2 л раствора содержится 0,1 моль слабого бинарного электролита. Из них 0,004 моль находится в виде ионов. Найти константу диссоциации, степень диссоциации и изотонический коэффициент.

Ответ:  $K = 8,3 \cdot 10^{-5}$ ;  $\alpha = 4\%$ ;  $i = 1,04$ .

8. Константа диссоциации муравьиной кислоты при  $18^\circ\text{C}$  равна  $1,8 \cdot 10^{-4}$ . Найти степень диссоциации  $\text{HCOOH}$  при данной температуре и концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,04 н. растворе. Выразить концентрацию ионов водорода в моль/л и в г/мл.

Ответ:  $\alpha = 6,7\%$ ;  $[\text{H}^+] = 2,68 \cdot 10^{-3}$  моль/л или  $2,68 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

9. Определить изотонический коэффициент и концентрацию ионов  $\text{NO}_3^-$  в моль/л и в г/л в 0,04 н. растворе  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , если кажущаяся степень диссоциации соли равна 64%.

Ответ:  $i = 2,28$ ;  $[\text{NO}_3^-] = 0,0256$  моль/л или 1,59 г/л.

10. Вычислить концентрацию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе в моль/л и г/л, считая, что кажущаяся степень диссоциации составляет 70%, а концентрация иона  $\text{Na}$  равна 0,644 г/л.

Ответ: 0,02 моль/л; 2,84 г/л.

11. Определить концентрацию ионов хлора и ионов кальция в 0,3 н. растворе хлорида кальция в моль/л и в г/л. Степень диссоциации соли принять равной 70%.

Ответ:  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,105$  моль/л или 0,0042 г/мл;

$[\text{Cl}^-] = 0,21$  моль/л или 0,0075 г/мл.

12. 60 г неэлектролита растворено в 1500 г воды. Раствор замерзает при  $-1,86^\circ\text{C}$ . Какова масса 1 моль растворенного вещества? ( $K_{\text{кр}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86^\circ\text{C}$ ).

Ответ: 40 г.

13. При растворении 0,1 моль некоторого вещества в 5 л воды температура кипения воды повышается на  $0,016^\circ\text{C}$ . Показать, что растворенное вещество является электролитом ( $K_{\text{зб}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52^\circ\text{C}$ ).

14. В 1 л раствора содержится 0,01 моль хлорида натрия. Осмотическое давление этого раствора при  $0^\circ\text{C}$  равно  $4,33 \cdot 10^4$  Па. Во сколько раз это давление больше, чем осмотическое давление в растворе сахара при той же молярной концентрации? Найти кажущуюся степень диссоциации соли.

Ответ: в 1,9 раза; 91%.

15. Найти температуру кипения раствора хлорида аммония, если в 200 г воды растворено 1,07 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Степень диссоциации принять равной 80% ( $K_{\text{зб}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52^\circ\text{C}$ ).

Ответ:  $100,09^\circ\text{C}$ .

16. В 500 мл воды растворили 0,71 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Найти, при какой температуре начнет замерзать данный раствор. Степень диссоциации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  принять равной 70% ( $K_{кр}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86^\circ\text{C}$ ).

Ответ:  $-0,04^\circ\text{C}$ .

17. Определить молярную концентрацию бинарного электролита, если его водный раствор начинает замерзать при температуре  $-0,298^\circ\text{C}$ , а кажущаяся степень диссоциации равна 60 %.

Ответ: 0,1 м.

18. Написать выражения констант диссоциации угольной кислоты ( $K_1$  и  $K_2$ ). Какая из этих величин меньше? Почему?

19. Каким образом можно перевести в средние следующие соли: а)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; б)  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ; в)  $\text{NaHCO}_3$ ; г)  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ ?

Написать ионные уравнения соответствующих реакций, имея в виду, что основные соли малорастворимы.

20. Попарно смешали растворы следующих веществ:

- |  |   |
|--|---|
| а) $\text{NaClO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ | д) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ |
| б) $\text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$  | е) $\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$          |
| в) $\text{NaCl} + \text{KOH}$              | ж) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$             |
| г) $\text{MgCl}_2 + \text{KOH}$            | з) $\text{NaHSO}_4 + \text{NaOH}$                     |

Между какими из указанных веществ возможны реакции обмена? Написать ионные уравнения возможных реакций.

21. Раствор содержит смесь солей:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . К нему добавили избыток хлороводородной кислоты. Написать ионные уравнения возможных реакций.

22. Смешали растворы:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (избыток). Какие реакции будут протекать? Написать ионные уравнения этих реакций.

23. Написать уравнения ступенчатой диссоциации сероводородной кислоты. В каком направлении будут смещаться эти равновесия при добавлении  $\text{HCl}$  и при добавлении  $\text{NaOH}$ ?

24. На нейтрализацию 20 мл раствора серной кислоты израсходовано 25 мл 0,05 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Найти нормальность и титр раствора серной кислоты.

Ответ: 0,06 н.; 0,003 г/мл.

25. Какой объем 1 н. раствора щелочи пойдет на нейтрализацию 10 мл 10%-ного раствора азотной кислоты плотностью 1,056 г/см<sup>3</sup>?

Ответ: 167,77 мл.

26. На нейтрализацию 25 мл хлороводородной кислоты неизвестной концентрации пошло 30 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислить нормальность и молярность, а также титр раствора хлороводородной кислоты.

Ответ: 0,12 н.; 0,12 М и  $4,38 \cdot 10^{-3}$  г/мл.

27. На нейтрализацию 25 мл раствора  $\text{NaOH}$  пошло 0,01575 г щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Определить нормальность, молярность и титр раствора гидроксида натрия.

Ответ: 0,01 н.; 0,01 М, 0,0004 г/мл.

28. На осаждение гидроксида железа (III) из 15 мл раствора трихлорида железа пошло 10 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Вычислить концентрацию иона  $\text{Fe}^{3+}$  в исследуемом растворе в моль/л и в г/л.

Ответ: 0,022 моль/л; 1,241 г/л.

29. Экстракция иода из 20 мл иодной воды, содержащей 0,3 г иода, была проведена двумя путями: а) прибавлением 2 мл амилового спирта сразу и б) двукратной экстракцией по 1 мл с полным удалением спиртового раствора иода после первой экстракции.

Рассчитать концентрацию неизвлеченного иода (в % от его первоначального содержания в иодной воде) при однократной и двукратной экстракции, если коэффициент распределения иода между амиловым спиртом и водой  $K = c_{I_2 \text{ в спирте}}/c_{I_2 \text{ в воде}} = 233$ . Какой метод целесообразнее?

Ответ: а) 4% ; б) 2 %.



## Примерный билет программированного контроля

1. Какова нормальность 40%-ного раствора серной кислоты плотностью 1,3 г/см<sup>3</sup>?  
1) 10,4; 2) 46,4; 3) 23,2; 4) 11,6; 5) 20,8.
2. Какой объем (в мл) 0,8 н. раствора КОН необходим для нейтрализации 24 мл 0,2 н. раствора HCl?  
1) 3; 2) 12; 3) 6; 4) 18; 5) 24.
3. Чему равен изотонический коэффициент в растворе K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, если кажущаяся степень диссоциации  $\alpha = 60\%$ ?  
1) 6; 2) 2,2; 3) 1,2; 4) 4,4; 5) 0,6.
4. Какова концентрация ионов хлора (в моль/л) в 0,05 M растворе AlCl<sub>3</sub> при степени диссоциации  $\alpha = 80\%$ ?  
1) 0,05; 2) 0,1; 3) 0,4; 4) 0,12; 5) 0,24.
5. Какова температура замерзания раствора, содержащего 0,005 моль Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 100 г H<sub>2</sub>O, если кажущаяся степень диссоциации  $\alpha = 0,53$ ?  
1) -2,93; 2) -0,28; 3) -0,093; 4) -1,86; 5) -0,186.

## РАБОТА № 11. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ И РАСТВОРИМОСТЬ

**Приборы и реактивы.** Техничко-химические весы и разновес. Сушильный шкаф. Набор ареометров. Термометры (на 100 и 150 °С). Мензурки вместимостью 50, 25, 15 и 10 мл. Колбы конические вместимостью 50 мл. Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл. Колба плоскодонная вместимостью 200—250 мл. Бюкс диаметром 50 мм. Пипетка вместимостью 3 и 5 мл. Бюретка вместимостью 100 мл. Воронка диаметром 30—40 мм. Пробирка вместимостью 10—12 мл, диаметром 20 мм. Стаканы вместимостью 50 и 100 мл. Пинцет. Эксикатор. Едкий натр. Дихромат калия. Растворы: серной кислоты (10—15%-ный), гидроксида натрия (5%-ный; 30%-ный).

**Определение плотности раствора ареометром.** Между плотностью раствора  $\rho$  и концентрацией растворенного вещества существует непосредственная зависимость. Для наиболее часто применяемых кислот, растворимых оснований и солей эта зависимость установлена и приводится в справочниках в виде таблиц (см. Приложение, табл. 4). Благодаря этому ориентировочное определение концентрации растворенного вещества в пределах точности  $\pm 0,5\%$  может быть проведено путем экспериментального измерения плотности раствора и последующего нахождения концентрации вещества по табличным данным.

Плотность раствора определяют чаще всего с помощью ареометров. Для этого исследуемый раствор наливают в стеклянный цилиндр. Осторожно погружая в него поочередно ареометры, подбирают такой из них, при котором уровень жидкости находится в пределах его шкалы. При этом ареометр не должен касаться стенок цилиндра (рис. 33). Показание шкалы ареометра на уровне поверхности жидкости отвечает плотности этой жидкости. С по-

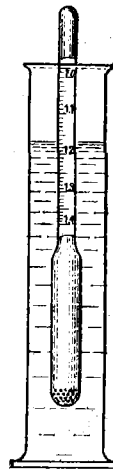


Рис. 33. Ареометр для определения плотности раствора.

мощью ареометров плотность жидкости определяют с точностью до третьего десятичного знака.

Более точно концентрация растворенного вещества определяется методами аналитической химии.

### Опыт 1. Приготовление растворов различной концентрации

#### а) Приготовление 0,1 М и 0,1 н. растворов серной кислоты

**Выполнение работы.** Налить имеющуюся в лаборатории серную кислоту (10—15%-ной концентрации) в стеклянный цилиндр и определить плотность ее ареометром (см. рис. 33). Какому содержанию  $H_2SO_4$  (в %) соответствует найденная плотность? (см. Приложение, табл. 4).

Рассчитать, какой объем этой кислоты нужно взять для приготовления 100 мл раствора серной кислоты заданной концентрации (0,1 М или 0,1 н. по указанию преподавателя). Отмерить этот объем мензуркой вместимостью 10—15 мл.

В мерную колбу вместимостью 100 мл (рис. 34, а) примерно на  $\frac{1}{4}$  ее объема налить из промывалки дистиллированную воду. Перемешивая жидкость круговым движением колбы, понемногу через воронку перелить в нее всю кислоту из мензурки. Ополоснуть воронку водой, вынуть ее и дождаться охлаждения колбы до комнатной температуры. Затем, добавляя воду, довести уровень жидкости в колбе до метки по нижнему мениску. Последние порции воды добавлять по каплям пипеткой. Плотно закрыть колбу

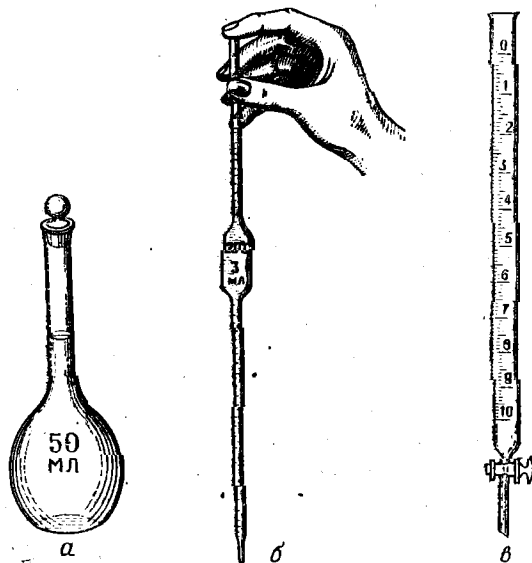


Рис. 34. Мерная посуда:  
а — мерная колба; б — пипетка; в — бюретка.

пробкой, перемешать несколько раз полученный раствор, перевертывая колбу дном вверх.

Приготовленный раствор сдать лаборанту на сохранение для работы № 12.

*б) Приготовление раствора заданной концентрации смешением растворов более высокой и более низкой концентрации*

**Выполнение работы.** Приготовить 200 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, имея в своем распоряжении 30%-ный и 5%-ный растворы NaOH\*.

Выписать из табл. 4 Приложения плотности приготавливаемого и исходных растворов NaOH, зная их концентрации (в %). Рассчитать объемы исходных 30%-ного и 5%-ного раствора двумя способами.

**Первый способ расчета.** Вычислить массу 200 мл подлежащего приготовлению 10%-ного раствора и массу NaOH, содержащегося в нем. Обозначив через  $X$  мл объем 30%-ного и через  $Y$  мл — 5%-ного растворов, составить расчетные формулы для вычисления масс исходных растворов и масс NaOH, содержащегося в них.

Составить два уравнения с двумя неизвестными, приравняв в первом из них сумму масс исходных растворов массе изготавливаемого раствора, во втором — сумму масс NaOH в исходных растворах массе NaOH в изготавливаемом растворе. Решив систему составленных уравнений, найти значения  $X$  и  $Y$ , соответствующие объемам (в мл) 30%-ного и 5%-ного растворов, необходимые для приготовления 200 мл 10%-ного раствора.

**Второй способ расчета.** Этот способ известен под названием «правило креста» из-за внешнего вида схематического оформления расчета:

$$\begin{array}{ccc} c_1 & \searrow & m_1 \\ & c & \\ c_2 & \nearrow & m_2 \end{array}$$

где  $c$  — концентрация изготавливаемого раствора, %;  $c_1$  и  $c_2$  — более высокая и более низкая концентрации исходных растворов (в случае чистой воды  $c_2 = 0$ ), соответственно, %;  $m_1$  и  $m_2$  — массы исходных растворов более высокой и более низкой концентрации, устанавливающие соотношения, в которых следует смешивать исходные растворы:  $m_1 = c - c_2$ ;  $m_2 = c_1 - c$ .

Составить схему расчета по «правилу креста» и вычислить массы исходных 30%-ного и 5%-ного растворов. Пользуясь плотностями, найти объемы растворов (в мл).

Результаты расчетов, выполненных двумя способами, не должны отличаться более чем на  $\pm 1$  мл.

Отмерить вычисленные объемы исходных растворов, слить в колбу на 200 мл, закрыть колбу пробкой и тщательно переме-

\* Гидроксид натрия может быть заменен любым другим веществом по указанию преподавателя.

шать раствор, перевернув колбу несколько раз вверх дном. Отлить часть раствора в цилиндр, измерить ареометром плотность приготовленного раствора и по табл. 4 Приложения найти его концентрацию (в %). Записать в журнал все расчеты, измеренную плотность приготовленного раствора и процентную концентрацию NaOH в нем, найденную по таблице. Установить расхождение практически полученной концентрации с заданной.

## Опыт 2. Определение растворимости дихромата калия

**Выполнение работы.** Отвесить на техно-химических весах около 2 г растертого в порошок дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и пересыпать его в стакан вместимостью 50 мл. Туда же налить 10 мл дистиллированной воды. Поставить стакан на сетку и нагревать до полного растворения соли. Охладить полученный прозрачный раствор до комнатной температуры.

Что происходит при охлаждении раствора? Объяснить наблюдаемое явление.

Когда выпавшие кристаллы соли полностью осядут на дно стакана и раствор над ними станет совершенно прозрачным, небольшим количеством этого раствора (около 2 мл) ополоснуть сухую широкую пробирку вместимостью 10 мл и слить в нее раствор, тщательно следя за тем, чтобы кристаллы туда не попали. Измерить температуру раствора.

Можно ли считать этот раствор насыщенным при данной температуре?

Взвесить бюкс на химико-технических весах. Поместить в него 3 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  из бюретки (рис. 34, в). Взвесить бюкс с раствором, затем поместить его в сушильный шкаф и держать там при температуре около  $90^\circ C$  до полного удаления воды. Увеличить температуру до  $150^\circ C$  и сушить соль в течение 30 мин. После этого охладить бюкс с солью в эксикаторе (см. рис. 6) до комнатной температуры и взвесить. Повторить операцию высушивания при  $150^\circ C$  в течение 10 мин и снова взвесить бюкс с солью. Определение следует считать законченным, если результаты двух последовательных взвешиваний будут отличаться друг от друга не более чем на 0,02 г.

**Запись данных опыта и расчеты.** Данные опыта записать по приведенной ниже форме:

Температура насыщенного раствора,  $t$ ,  $^\circ C$ .

Объем насыщенного раствора, взятый для определения растворимости,  $V$ , мл.

Масса бюкса,  $m_1$ , г.

Масса бюкса с раствором,  $m_2$ , г.

Масса раствора дихромата,  $m_3 = m_2 - m_1$ , г.

Масса бюкса с сухой солью,  $m_4$ , г (I взвешивание,  $m'_4$ , г;

II взвешивание  $m''_4$ , г).

Масса сухого дихромата,  $m_5 = m_4 - m_1$ , г.

На основании полученных данных вычислить растворимость (концентрацию насыщенного раствора) дихромата калия (в % и в г/100 г  $H_2O$ ). Сравнить полученную величину с данными табл. 5 Приложения.

#### РАБОТА № 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ТИТРОВАНИЕМ

**Приборы и реактивы.** Пипетки вместимостью 3,5 и 15 мл. Бюретка вместимостью 10 мл. Мензурки вместимостью 25 и 50 мл. Колбы конические вместимостью 30—50 мл. Стекло часовое. Иод кристаллический. Амиловый спирт. Метиловый оранжевый. Растворы: гидроксида натрия (0,1 н. титрованный); тиосульфата натрия (0,05 н. титрованный); крахмала.

Если точно измерить объемы растворов химических веществ, вступивших в реакцию, и знать концентрацию одного раствора, то легко вычислить концентрацию другого. Процесс постепенного прибавления раствора с известной концентрацией вещества, так называемого титрованного раствора, к точно измеренному объему анализируемого раствора (или анализируемого к титрованному) называется титрованием.

##### Опыт 1. Определение концентрации кислоты

**Выполнение работы.** В данной работе надлежит определить концентрацию серной кислоты в растворе, приготовленном в опыте 1, а работы 11. Если опыт 1, а не выполнялся, то получить у преподавателя раствор серной кислоты, концентрацию которой следует определить. Получить у лаборанта 0,1 н. раствор щелочи, концентрация которого точно установлена, т. е. титрованный раствор, и индикатор метиловый оранжевый.

Налить в одну пробирку на  $\frac{1}{3}$  объема 2 н. раствора серной кислоты, в другую — такой же объем 2 н. раствора щелочи. В обе пробирки внести по одной капле метилового оранжевого и отметить цвет раствора в кислой и щелочной среде.

Бюретку вместимостью 10 мл (см. рис. 34, а) промыть небольшим объемом полученной кислоты, после чего вылить ее через нижний конец бюретки, снабженный зажимом или краном. Укрепить бюретку в штативе и через воронку налить в нее кислоту несколько выше нулевого деления. Кончик бюретки также должен быть заполнен раствором. Довести уровень жидкости в бюретке до нуля, выпуская раствор по каплям через нижний конец бюретки. Отсчет вести по нижнему уровню мениска.

В коническую колбочку вместимостью 30—50 мл сухой пипеткой (см. рис. 34, б) внести 3 мл титрованного раствора едкого натра и прибавить из промывалки немного воды, доведя объем раствора до 8—10 мл. Внести в раствор одну каплю метилового оранжевого. Провести ориентировочный опыт. Для этого небольшими порциями (по 0,5 мл) приливать кислоту из бюретки в колбу со щелочью до изменения окраски метилового оранжевого. Раствор в колбочке во время опыта следует все время перемешивать легким круговым движением колбочки. Как только метиловый

оранжевый изменит свою окраску, добавление кислоты прекратить и произвести отсчет объема израсходованной кислоты с точностью до десятых долей миллилитра.

Повторить титрование еще три раза, но более точно. Для этого последние порции кислоты (0,5—0,7 мл) следует прибавлять по каплям. Резкое изменение окраски метилового оранжевого от одной капли кислоты является показателем конца реакции. Определить объем израсходованной кислоты с точностью до сотых долей миллилитра.

Перед каждым титрованием колбочку для щелочи необходимо вымыть и ополоснуть дистиллированной водой, а уровень кислоты в бюретке довести до нуля.

**Запись данных опыта и расчеты.** Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде. Данные опыта записать в лабораторный журнал по следующей форме:

№ п/п	Объем 0,1 н. раствора щелочи, мл	Индикатор метиловый оранжевый, число капель	Объем израсходованного раствора кислоты, мл
1	3	1	3,26
2	3	1	3,24
3	3	1	3,25
			Среднее 3,25

Из данных трех последних титрований (которые не должны расходиться между собой более чем на 0,05 мл) взять среднее значение израсходованного объема кислоты. Так как число эквивалентов вступившей в реакцию кислоты должно быть равно числу эквивалентов взятой щелочи, рассчитать нормальность кислоты по уравнению:  $V_K N_K = V_{щ} N_{щ}$ . Вычислите также молярность и титр (т. е. число граммов в 1 мл раствора) кислоты.

## Опыт 2. Определение коэффициента распределения иода между амиловым спиртом и водой

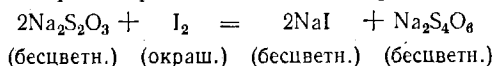
**Выполнение работы.** Отмерить мензуркой 50 мл дистиллированной воды и 25 мл амилового спирта \* и вылить их в цилиндр с притертой пробкой. На часовом стекле отвесить 0,5 г иода (на технических весах); высыпать его в цилиндр, закрыть последний пробкой и энергично перемешивать смесь растворов, встряхивая и многократно переворачивая цилиндр вверх дном в течение 5 мин. Оставить цилиндр в покое на несколько минут, пока не произойдет полное расслаивание водного и спиртового растворов.

В это время налить в бюретку титрованный 0,05 н. раствор тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  на 3—4 см выше нулевого деления. Поместив под бюретку пустой стакан, тщательно заполнить рас-

\* Вместо амилового спирта можно взять любой другой растворитель иода, не смешивающийся с водой: бензол, бензин, четыреххлористый углерод и др.

твором носик бюретки, чтобы в нем не оставалось пузырьков воздуха и установить уровень раствора в бюретке на нулевом делении.

После того, как в цилиндре произойдет полное расслоение жидкостей, отобрать в коническую колбочку сухой пипеткой 5 мл спиртового раствора иода из верхнего слоя (конец пипетки должен находиться выше поверхности раздела двух растворов) и добавить к нему 5 мл дистиллированной воды, отмеренной мензуркой. Взбалтывая содержимое конической колбочки, добавлять в нее из бюретки по 3—4 капли раствора тиосульфата до тех пор, пока окраска спиртового раствора из интенсивной перейдет в бледно-розовую. После этого прилить в колбочку 1 мл раствора крахмала, вследствие чего раствор посинеет, и продолжать титрование до полного обесцвечивания раствора. Записать в журнал объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование первой пробы спиртового раствора иода. Реакция протекает по уравнению:



В другую коническую колбу отобрать из цилиндра сухой пипеткой 15 мл водного раствора иода из нижнего слоя. Для того чтобы при прохождении пипетки через верхний слой в нее не мог попасть спиртовый раствор, следует прежде чем опускать пипетку в цилиндр, плотно закрыть указательным пальцем ее верхнее отверстие и открыть его лишь после того, как конец пипетки окажется на 1—2 см ниже границы раздела растворов. Прилить в колбочку 1 мл раствора крахмала, что снова вызовет посинение раствора, и осторожно титровать тиосульфатом натрия до исчезновения синей окраски. Записать в журнал объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование первой пробы водного раствора иода.

После этого снова закрыть цилиндр пробкой, взбалтывать его содержимое вторично 2—3 мин, дать растворам расслоиться и повторить отбор проб и их титрование тиосульфатом натрия.

**Запись данных опыта.** Провести расчет коэффициента распределения иода между амиловым спиртом и водой, записав экспериментальные данные и результаты расчетов в таблицу по приведенной ниже форме.

Наименование раствора	№ пробы	Объем раствора иода (пипетка), мл	Объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование, мл	Нормальность растворов иода	Концентрация иода в пробах, г/л
Спиртовый	1				
	2				
Водный	1				
	2				

Коэффициент распределения  $K$  равен отношению концентраций растворенного вещества в первом и втором растворителях:  $K = c_1/c_2$ , где  $c_1$  и  $c_2$  обычно выражают в г/л.

Рассчитать нормальность иода  $N_1$ , в каждой пробе по уравнению

$$V_{I_2} N_{I_2} = V_{Na_2S_2O_3} N_{Na_2S_2O_3}$$

Выразить концентрацию иода  $c_1$ , в каждой пробе в г/л, для чего умножить нормальность растворов иода на моль экв. иода, равную 126,9 г. Вычислить коэффициент распределения  $K = c_{I_2 \text{ в спирте}}/c_{I_2 \text{ в воде}}$  по первой и второй пробам. Во сколько раз растворимость иода в амиловом спирте больше, чем в воде?

### Опыт 3. Экстрагирование иода из водного раствора амиловым спиртом

**Выполнение работы.** В цилиндр, снабженный пробкой, налить 20 мл иодной воды и 2 мл амилового спирта. Закрыть цилиндр пробкой и энергично встряхивать 2—3 мин. Поставить цилиндр и дать раствору расслоиться. Как изменилась интенсивность окраски водного раствора иода после встряхивания его с амиловым спиртом? Какова окраска спиртового слоя, содержащего иод? После расслаивания жидкости удалить пипеткой верхний слой спиртового раствора иода, остатки которого на поверхности водного слоя снять фильтровальной бумагой. Отлить в пробирку около 2 мл оставшегося водного раствора, добавить к ним 10 капель раствора крахмала, встряхнуть и отметить интенсивность образовавшейся синей окраски.

Повторить опыт экстракции иода из 20 мл иодной воды тем же количеством (2 мл) амилового спирта, но добавить спирт не сразу, а в четыре приема по 0,5 мл. Каждый раз после добавления очередной порции спирта раствор энергично встряхивать, давать расслоиться и удалять фильтровальной бумагой слой спиртового раствора иода с поверхности водного слоя. После удаления четвертой порции спирта снова отлить из цилиндра в чистую пробирку около 2 мл водного раствора и добавить 10 капель крахмала. Сравнить интенсивность посинения водного раствора в конце первого и второго опытов.

**Запись данных опыта.** Записать в журнал условия проведения опытов. На основании качественных наблюдений интенсивности окраски водных растворов в конце первого и второго опытов ответить на вопрос: однократные или многократные условия экстракции дают лучшие результаты?

### РАБОТА № 13. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

**Приборы и реактивы.** Прибор для сравнения электропроводности растворов. Стаканы вместимостью 50 мл. Сахар (порошок). Хлорид натрия. Мрамор (мелкие кусочки). Ацетат натрия. Хлорид аммония. Цинк. Индикаторы: лакмусовая



бумага, метиловый оранжевый, фенолфталеин. Растворы: хлороводородной кислоты (2 н.; 0,1 н.; 0,5 н.); уксусной кислоты (2 н.; 0,1 н.); едкого натра (2 н.; 0,1 н.; 0,5 н.); аммиака (2 н.; 0,1 н.); сульфата магния (0,5 н.); силиката натрия (0,5 н.); хлорида алюминия (0,5 н.); сульфата никеля (0,5 н.); сульфата цинка (0,5 н.).

### Опыт 1. Сравнение электропроводности растворов некоторых электролитов

**Выполнение работы.** Угольные электроды, укрепленные на деревянной дощечке, опустить в стакан вместимостью 50 мл и включить их в цепь последовательно с электрической лампочкой (рис. 35). Вставить вилку в штепсель.

В стакан с электродами налить 20—30 мл дистиллированной воды. Загорается ли лампочка? Проводит ли вода электрический ток?

Внести в стакан с водой 4—5 микрошпателей измельченного сахара. Является ли проводником раствор сахара? Перенести электроды в стакан с дистиллированной водой и промыть их.

В сухой стакан насыпать поваренную соль так, чтобы она покрыла дно стакана. Опустить в соль электроды. Проводит ли ток сухая соль? Прилить из промывалки 20—30 мл дистиллированной воды. Что наблюдается? Промыть электроды в стакане с дистиллированной водой.

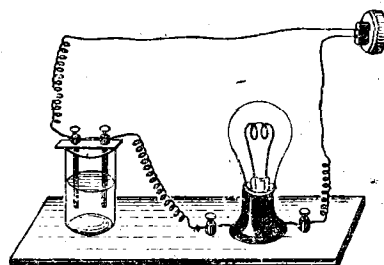
Объяснить, почему раствор соли является проводником тока, хотя чистая вода и сухая соль, взятые в отдельности, тока не проводят.

В четыре стакана вместимостью 50 мл каждый налить по 20—30 мл 0,1 н. растворов: в первый — хлороводородной кислоты, во второй — едкого натра, в третий — уксусной кислоты, в четвертый — раствора аммиака. Испытать электропроводность этих растворов, погружая в них электроды. После каждого испытания промывать электроды в стакане с дистиллированной водой. Во время опыта следить за накалом лампочки и по степени ее накала сделать качественный вывод о силе исследуемых кислот и оснований.

Последние два раствора (уксусной кислоты и аммиака) слить вместе и испытать электропроводность полученного раствора. Объяснить разницу в степени накала лампочки в этом случае и в случае прохождения тока через уксусную кислоту и раствор аммиака, взятые отдельно.

Описать наблюдаемые явления и объяснить их.

Рис. 35. Прибор для определения электропроводности раствора.



## Опыт 2. Характер диссоциации гидроксидов

**Выполнение работы.** Пронумеровать 5 пробирок и внести по 4—5 капель 0,5 н. растворов: в первую пробирку  $MgCl_2$ , во вторую —  $AlCl_3$ , в третью —  $Na_2SiO_3$ , в четвертую —  $NiSO_4$ , в пятую —  $ZnSO_4$ . Прибавить в пробирки 1, 2, 4, 5 по несколько капель (до начала выпадения осадков гидроксидов) 0,5 н. раствора щелочи, в пробирку 3—2 н. раствора  $HCl$ . Определить химический характер выпавших гидроксидов. Для этого половину суспензии гидроксида магния отлить в чистую пробирку и прибавить к ней 4—5 капель 0,5 н. раствора  $HCl$ , к оставшейся части в первой пробирке добавить дополнительно 6—8 капель 0,5 н. раствора щелочи. В обоих ли случаях растворился осадок? Кислотными, основными или амфотерными свойствами обладает  $Mg(OH)_2$ ?

Аналогичным образом исследовать свойства гидроксидов алюминия, кремния, никеля (II) и цинка. В чем они растворяются? Каковы их химические свойства?

**Запись данных опыта** и обсуждение некоторых факторов, оказывающих влияние на различный характер диссоциации гидроксидов.

1. Записать в виде таблицы данные, относящиеся к характеру диссоциации гидроксидов магния, алюминия и кремния.

Название гидроксида	Химические свойства	Формула гидроксида	Схема диссоциации (без ступеней)
Гидроксид магния			
Гидроксид алюминия			
Гидроксид кремния			

Сколько электронов находится на внешнем электронном уровне ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и атома кремния в степени окисления +IV? В прямой или обратной зависимости находится усиление кислотных свойств гидроксидов от увеличения заряда ионов (степени окисления атомов), гидроксиды которых рассматриваются?

Радиусы ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и атома кремния в степени окисления +IV соответственно равны (по Полингу) 0,065; 0,050 и 0,041 нм. Как влияет изменение радиусов ионов на характер химических свойств гидроксидов?

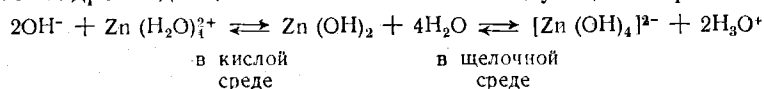
2. Составить вторую таблицу, относящуюся к диссоциации гидроксидов магния, никеля и цинка, когда ионы элементов имеют одинаковые заряды и близкие радиусы.

Ион, гидроксид которого рассматривается	Радиус иона, нм	Внешняя электронная оболочка ионов	Химические свойства гидроксидов	Схема диссоциации (без ступеней)
$Mg^{2+}$	0,065			
$Ni^{2+}$	0,069			
$Zn^{2+}$	0,071			

Какое влияние оказывает внешняя оболочка ионов на характер диссоциации гидроксидов, если известно, что  $Mg(OH)_2$  — более сильное основание, чем  $Ni(OH)_2$ ?

Сделать общий вывод о влиянии радиуса, заряда и внешней электронной оболочки ионов на характер диссоциации гидроксидов.

При написании схем диссоциации амфотерных гидроксидов учесть, что в щелочных водных растворах они переходят в комплексные гидроксоионы. Например, схема диссоциации амфотерного гидроксида цинка записывается следующим образом:



Написать уравнения растворения  $Zn(OH)_2$  и  $Al(OH)_3$  в кислоте и щелочи.

### Опыт 3. Сравнение химической активности кислот

*а) Взаимодействие хлороводородной и уксусной кислот с мрамором*

**Выполнение работы.** В одну пробирку внести 3—4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты, в другую — столько же 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Выбрать два приблизительно одинаковых по величине кусочка мрамора и бросить по одному в каждую пробирку. Какой газ выделяется?

**Запись данных опыта.** В какой пробирке процесс идет более энергично? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций. От концентрации каких ионов зависит скорость выделения газа? В растворе какой кислоты концентрация водородных ионов больше?

Сделать вывод об относительной силе исследованных кислот.

*б) Взаимодействие хлороводородной и уксусной кислот с цинком*

**Выполнение работы.** В одну пробирку до  $\frac{1}{3}$  ее объема налить 2 н. раствор хлороводородной кислоты, в другую — столько же 2 н. раствора уксусной кислоты. Выбрать два одинаковых по величине кусочка цинка. В каждую пробирку бросить по одному кусочку.

**Запись данных опыта.** В каком случае водород выделяется более энергично? Написать ионные уравнения реакций. Объяснить наблюдаемое различие в скоростях реакций.

### Опыт 4. Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов

*а) Влияние соли слабой кислоты на диссоциацию этой кислоты*

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 5—7 капель 0,1 н. раствора уксусной кислоты. В каждую пробирку прибавить одну каплю метилового оранжевого. Под влиянием каких ионов

метиловый оранжевый принимает розовую окраску? Одну пробирку с уксусной кислотой оставить в качестве контрольной, а в другую внести 3—4 микрошпателя ацетата натрия и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски метилового оранжевого?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации. Объяснить, как смещается равновесие диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как меняются при этом степень диссоциации уксусной кислоты и концентрация ионов  $H^+$ ?

*б) Влияние соли слабого основания на диссоциацию этого основания*

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 5—7 капель 0,1 н. раствора аммиака. В каждую пробирку прибавить одну каплю раствора фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин принимает красную окраску?

Одну пробирку с раствором аммиака оставить в качестве контрольной, а в другую добавить 3—4 микрошпателя хлорида аммония и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке.

**Запись данных опыта.** Написать схему равновесия в растворе аммиака. Как смещается равновесие в этом растворе при добавлении к нему хлорида аммония? Почему при этом окраска фенолфталеина бледнеет?

#### **РАБОТА № 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**Приборы и реактивы.** Техно-химические весы и разновес. Стаканы вместимостью 100 мл. Мерный цилиндр вместимостью 100 мл. Криоскоп. Пипетки вместимостью 10 мл. Система для измерения сопротивления растворов (см. примечание к выполнению опыта 2). Спег. Лед. Хлорид натрия (крист.), хлорид калия (крист., 0,02 н.), иодид калия (крист.), нитрат калия (крист.). Нитрат натрия (крист.). Уксусная кислота (1 н.).

##### **Опыт 1. Определение кажущейся степени диссоциации сильных электролитов методом криоскопии**

Степень диссоциации электролита можно определить по отклонению понижения температуры кристаллизации в растворе электролита от понижения температуры кристаллизации неэлектролита той же молярной концентрации.

Опыт проводится на приборе, изображенном на рис. 36. Наружный стакан вместимостью 500 мл заполнен охлаждающей смесью из льда или снега с поваренной солью. Во внутренний стакан вместимостью 200 мл вставлены термометр с ценой деле-

Рис. 36. Криоскоп.

ния  $0,1^{\circ}\text{C}$  со шкалой до  $-3^{\circ}\text{C}$  (на какую положительную температуру он рассчитан, не имеет значения) и проволочная мешалка. Прибор можно использовать для различных хорошо растворимых солей:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ .

**Выполнение работы.** Получить у преподавателя соль, степень диссоциации которой надо определить. Заполнить наружный стакан почти до верха смесью снега и поваренной соли. Во внутренний стакан налить 100 мл дистиллированной воды и собрать прибор. Определить температуру кристаллизации (замерзания) чистой воды (она может несколько отклоняться от  $0^{\circ}\text{C}$  по термометру из-за неточности изготовления последнего). Записывать показания термометра в течение 4 мин через каждые 20 с при периодическом перемешивании. По полученным данным построить график температура—время (удобнее по оси ординат откладывать температуру). Отметить на графике температуру, при которой наблюдается появление первых кристаллов льда, — это и есть температура кристаллизации воды. Иногда вода переохлаждается, и при появлении льда ее температура несколько повышается, а затем снова начинает падать. В этом случае точкой кристаллизации является температура после повышения, но до последнего спуска (см. построенный график). Записать полученную таким образом точку кристаллизации чистой воды.

Второй (сухой) стакан на 200 мл взвесить на техно-химических весах и затем взвесить в нем количество полученной у преподавателя соли, отвечающее 0,2 моль ее. Прилить 100 мл дистиллированной воды. Размешать соль до полного замерзания раствора и описанным выше способом определить температуру кристаллизации раствора по появлению кристаллов, учитывая, что в этом случае также возможно переохлаждение.

**Запись данных опыта и расчеты.** Все наблюдения записать в журнал. Результаты измерений записать по следующей форме:

Масса стакана,  $m_1$ , г.

Масса стакана с солью,  $m_2$ , г.

Масса соли,  $m = m_2 - m_1$ , г.

Масса воды,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ , г (равна ее объему, мл).

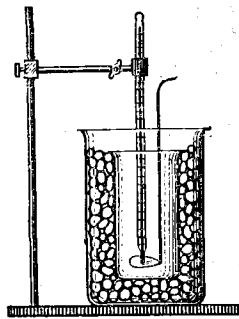
Температура кристаллизации воды,  $t_{\text{кр}}$ ,  $^{\circ}\text{C}$ .

Температура кристаллизации раствора,  $t'_{\text{кр}}$ ,  $^{\circ}\text{C}$ .

Рассчитать молярную концентрацию раствора  $c$ :

$$c = \frac{m \cdot 1000}{M m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

где  $M$  — молекулярная масса соли.



Вычислить понижение температуры кристаллизации раствора неэлектролита по следствию из закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{неэл}} = K_{\text{H}_2\text{O}} c$$

где  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  — криоскопическая постоянная воды, равная  $1,86^\circ$ .

Определить понижение температуры кристаллизации взятого раствора электролита  $\Delta t_{\text{эл}}$  по экспериментальным данным:

$$\Delta t_{\text{эл}} = t_{\text{кр}} - t'_{\text{кр}}$$

Чем объясняется отличие этой величины от рассчитанной для раствора неэлектролита?

Найти изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{эл}}}{\Delta t_{\text{неэл}}}$$

Соотношение между изотоническим коэффициентом и степенью диссоциации  $\alpha$  выражается формулой

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

где  $n$  — число ионов, на которые распадается электролит.

Зная, что все взятые соли — бинарные электролиты, рассчитать кажущуюся степень диссоциации по формуле:

$$\alpha = i - 1$$

Почему найденная таким образом степень диссоциации является «кажущейся»? Как она зависит от концентрации соли?

Ответ на последний вопрос можно проверить опытным путем, определив температуру замерзания децимоляльного раствора соли. Для этого описанным выше путем рассчитать и приготовить в стакане децимоляльный раствор той же соли и вновь определить его температуру замерзания.

## Опыт 2. Определение степени и константы диссоциации слабого электролита методом измерения электропроводности

Степень диссоциации слабого электролита связана с его эквивалентной электропроводностью и подвижностью ионов уравнением:

$$\lambda = \alpha (l_{\text{к}} + l_{\text{а}}) \quad (1)$$

где  $\lambda$  — эквивалентная электропроводность,  $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль экв}$  [ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / (\text{моль экв})^{-1}$ ];  $l_{\text{к}}$  — подвижность катиона,  $\text{См} \cdot \text{см}^2$ ,  $l_{\text{а}}$  — подвижность аниона,  $\text{См} \cdot \text{см}^2$ .

Однако опытным путем удобнее определять не электропроводность, а сопротивление, которое для проводника выражается формулой:

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad (2)$$

где  $l$  — длина;  $s$  — поперечное сечение проводника;  $\rho$  — удельное сопротивление при  $l = 1 \text{ см}$ ,  $s = 1 \text{ см}^2$ .

Величина, обратная  $\rho$ , называется удельной электропроводностью,  $\kappa = 1/\rho$ , следовательно  $R = l/\kappa s$ . Так как отношение  $l/s$  зависит только от размеров электродов и расстояния между ними, то для вычисления удельной электропроводности достаточно опытным путем найти сопротивление электролита.

Эквивалентная электропроводность связана с удельной электропроводностью  $\kappa$  и концентрацией раствора соотношением

$$\lambda = \kappa V \quad (3)$$

где  $V$  — разбавление, или объем раствора, выраженный в мл и содержащий эквивалент растворенного электролита.

Из этого определения следует, что

$$V = 1000/c$$

где  $c$  — нормальность раствора.

Тогда эквивалентную электропроводность можно вычислить из удельной по уравнению:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c} \quad (4)$$

Так как при разбавлении раствора степень диссоциации возрастает, приближаясь к единице, а подвижность ионов практически не меняется, то возрастает и эквивалентная электропроводность, достигая предельного значения в бесконечно разбавленном растворе  $\lambda_\infty$ , поэтому  $\lambda_\infty = I_{\text{к}} + I_{\text{а}}$  и  $\lambda = \alpha \lambda_\infty$ , откуда

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (5)$$

Целью работы является определение степени и константы диссоциации уксусной кислоты при разных концентрациях. Для  $\text{CH}_3\text{COOH}$  значения подвижностей ионов равны (пренебрегая зависимостью от температуры):

$$I_{\text{H}^+} = 315 \text{ См} \cdot \text{см}^2; \quad I_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 36 \text{ См} \cdot \text{см}^2$$

Следовательно

$$\lambda_\infty = 315 + 36 = 351 \text{ См} \cdot \text{см}^2$$

**Выполнение работы.** Работа выполняется на любом приборе, который позволяет определять сопротивление растворов\*.

До работы студентов следует определить сопротивление  $R$  и отношение  $l/s$ , которое при данной температуре не зависит от природы электролита и его концентрации, т. е. является константой сосуда для измерения сопротивления раствора. Для этого сосуд наполняют раствором с известной удельной электропроводностью, измеряют его сопротивление и по уравнению (2) находят  $l/s$ . Обычно для этой цели применяют 0,02 н. раствор хлорида калия. Следует заранее построить график зависимости удельной электропроводности от сопротивления и положить его рядом с прибором для измерения сопротивления.

В сосуд налить 20 мл 1 н. раствора уксусной кислоты и определить сопротивление раствора  $R$ . Найти на графике соответ-

\* Для этой цели пригодны мост Уитстона, прибор ОХ-6 (ЭПМ МХТИ им. Менделеева) и др.

ствующую удельную электропроводность  $\kappa$ . Записать эти величины в табл. (см. ниже). Приготовить две пипетки на 10 мл, одну — для исследуемого раствора, другую — для воды. Отобрать пипеткой из сосуда 10 мл раствора и прибавить к оставшимся в сосуде 10 мл 1 н. раствора пипеткой (для воды!) 10 мл дистиллированной воды. Полученный таким образом 0,5 н. раствор перемешать пипеткой и снова измерить сопротивление. Такие же измерения провести с 0,25 н., 0,125 н., 0,062 н. и 0,031 н. растворами, каждый раз разбавляя предыдущий раствор вдвое. Полученные значения  $R$  и  $\kappa$  записывать в табл.

**Запись данных опыта и расчеты.** Рассчитать для каждой концентрации эквивалентную электропроводность  $\lambda$  по уравнению (4), степень диссоциации по уравнению (5) и константу диссоциации

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Записать результаты работы и расчета в таблицу:

Концентрация анионной кислоты $c$ , моль экв/л	Сопротивление $R$ Ом	Удельная электропроводность $\kappa$ , Ом·см <sup>-1</sup> (по градуировочному графику)	Эквивалентная электропроводность $\lambda$ , Ом·см <sup>2</sup> /моль экв	Степень диссоциации $\alpha$	Константа диссоциации $K$

Построить график зависимости степени диссоциации от концентрации раствора (в моль экв/л). Как изменяется степень диссоциации с концентрацией?

Сравнить полученные всеми студентами расчетные значения константы диссоциации уксусной кислоты и вывести среднее значение. Зависит ли константа диссоциации слабого электролита от концентрации раствора?

## ГЛАВА 7

### ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. При некоторой температуре растворимость  $\text{SnS}_2 = 1,1 \cdot 10^{-6}$  моль/л раствора. Вычислить  $\text{PP}_{\text{SnS}_2}$ .  
 Ответ:  $5,3 \cdot 10^{-18}$ .
2. В 100 мл насыщенного раствора сульфата бария при комнатной температуре содержится  $2,45 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{BaSO}_4$ . Вычислить  $\text{PP}_{\text{BaSO}_4}$ .  
 Ответ:  $1,1 \cdot 10^{-10}$ .



3. В 1 мл насыщенного раствора карбоната серебра содержится 0,032 мг  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Вычислить  $\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}$ .

Ответ:  $6,2 \cdot 10^{-12}$ .

4. В 1 мл раствора сульфата бария содержится 0,001 мг  $\text{Ba}^{2+}$ -ионов. Является ли раствор насыщенным?  $\text{PR}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

5. Вычислить растворимость  $\text{PbCl}_2$  в молях и в граммах на 1 л раствора.  $\text{PR}_{\text{PbCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ .

Ответ: 1,71 моль/л; 4,75 г/л.

6. Вычислить растворимость в молях и граммах на 1 л растворов следующих соединений:

а) хромата бария,  $\text{PR}_{\text{BaCrO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ ;

б) карбоната кальция,  $\text{PR}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$ ;

в) сульфида свинца,  $\text{PR}_{\text{PbS}} = 1 \cdot 10^{-27}$ ;

г) хромата серебра,  $\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4 \cdot 10^{-12}$ ;

д) гидроксида марганца,  $\text{PR}_{\text{Mn(OH)}_2} = 2 \cdot 10^{-13}$ .

Ответ: а)  $1,27 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $3,2 \cdot 10^{-3}$  г/л; б)  $6,9 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $7 \cdot 10^{-3}$  г/л; в)  $3,17 \cdot 10^{-14}$  моль/л;  $7,57 \cdot 10^{-12}$  г/л; г)  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $3 \cdot 10^{-2}$  г/л; д)  $3,68 \times 10^{-5}$  моль/л;  $3,27 \cdot 10^{-3}$  г/л.

7.  $\text{PR}_{\text{ZnS}} = 1,6 \cdot 10^{-24}$ ,  $\text{PR}_{\text{CdS}} = 3,6 \cdot 10^{-9}$ . При растворении какой из указанных солей создается в растворе большая концентрация  $\text{S}^{2-}$ -ионов и во сколько раз?

8. Сколько миллиграммов серебра содержится в 100 мл насыщенного раствора  $\text{AgCl}$  и в 100 мл насыщенного раствора  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ?  $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 8,2 \cdot 10^{-12}$ .

Ответ: 0,14 мг и 2,5 мг.

9. Сколько граммов  $\text{CaCO}_3$  растворится в 1 л чистой воды и в 1 л 0,1 M раствора соды?  $\text{PR}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$ . Считать  $\alpha_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1$ .

Ответ:  $6,9 \cdot 10^{-3}$  г/л;  $4,8 \cdot 10^{-6}$  г/л.

10. 0,2 г осадка сульфата свинца промыли 100 мл воды. Какой процент взятого осадка потерян в промывных водах, если считать, что промывная вода насыщается сульфатом свинца?  $\text{PR}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ .

Ответ:  $\approx 2\%$ .

11. Раствор хлорида кальция содержит 0,1 мг  $\text{CaCl}_2$  в 1 мл. К данному раствору прибавили равные объемы:

в 1-м случае — 0,01 M раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PR}_{\text{CaSO}_4} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ ;

во 2-м случае — 0,01 M раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PR}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$ ;

в 3-м случае — 0,01 M раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PR}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,6 \cdot 10^{-9}$ .

Установить путем вычисления, в каких случаях выпадет осадок? Для всех солей считать  $\alpha = 1$ .

12. Выпадет ли осадок, если слить равные объемы растворов 0,02 M  $\text{FeCl}_2$  и 0,0002 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ?  $\text{PR}_{\text{FeS}} = 5 \cdot 10^{-18}$ . Для всех солей считать  $\alpha = 1$ .

13. Выпадет ли осадок при сливании равных объемов 0,0001 M раствора  $\text{NaCl}$  и раствора  $\text{AgNO}_3$ , содержащего 0,14 мг/100 мл?  $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ .

14. Выпадет ли осадок  $\text{BaSO}_4$  при сливании равных объемов растворов  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , содержащих по 0,05 г/л каждого вещества?  $\text{PR}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

15. Выпадет ли осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  при сливании равных объемов растворов, содержащих:  $\text{AgNO}_3$  —  $1,70 \cdot 10^{-4}$  г/л и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  —  $1,94 \cdot 10^{-5}$  г/л.  $\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4 \cdot 10^{-12}$ . Для солей считать  $\alpha = 1$ .

16. Если к раствору, содержащему ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в одинаковой концентрации, прибавлять по каплям разбавленный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , то какие осадки и в какой последовательности будут при этом образовываться? Решить аналогичный вопрос, заменив раствор сульфата натрия раствором оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (см. Приложение, табл. 8).

17. Объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости, растворение карбоната бария и сульфида цинка в хлороводородной кислоте. Почему сульфид цинка не растворяется в уксусной кислоте?

18. Пользуясь величинами произведений растворимости (см. Приложение, табл. 8), объяснить, почему сульфид марганца (II) растворяется в хлороводородной кислоте, а сульфид меди не растворяется?

19. Объяснить, почему при действии на растворы солей железа (II) и марганца (II) сероводородом осадки сульфидов не выпадают, а при действии сульфидом аммония — выпадают?

20. Почему при действии сероводорода на раствор соли меди осаждается  $\text{CuS}$ , а сульфид железа при тех же условиях не осаждается?

### Примерный билет программированного контроля

При контроле пользоваться табл. 8 Приложения. Вычисления делать приблизительно.

1. При добавлении каких электролитов уменьшается растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ?

1)  $\text{KCl}$ ; 2)  $\text{MgSO}_4$ ; 3)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 4)  $\text{NaOH}$ ; 5)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

2. Добавлением какого электролита достигается наибольшая полнота осаждения иона  $\text{Ba}^{2+}$ ?

1)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 2)  $\text{KCl}$ ; 3)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 4)  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 5)  $\text{NaOH}$ .

3. Указать значение  $\text{IP}$  электролита  $\text{A}_2\text{B}$ , если его растворимость  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л:

1)  $3 \cdot 10^{-8}$ ; 2)  $2 \cdot 10^{-11}$ ; 3)  $4 \cdot 10^{-12}$ ; 4)  $2 \cdot 10^{-8}$ ; 5)  $3 \cdot 10^{-12}$ .

4. Сколько вещества  $\text{AB}$  (в г) содержится в 100 мл насыщенного раствора, если  $\text{IP}_{\text{AB}} = 4,9 \cdot 10^{-9}$ ;  $M_{\text{AB}} = 100$ ?

1)  $7 \cdot 10^{-7}$ ; 2)  $4,9 \cdot 10^{-10}$ ; 3)  $7 \cdot 10^{-4}$ ; 4)  $5 \cdot 10^{-9}$ ; 5)  $9,8 \cdot 10^{-9}$ .

5. Указать минимальную концентрацию иона  $\text{Ba}^{2+}$  (в моль/л), необходимую для осаждения иона  $\text{SO}_4^{2-}$  из 0,001 M раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $\text{IP}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

Считать  $\alpha_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1$ .

1)  $1,1 \cdot 10^{-8}$ ; 2)  $2 \cdot 10^{-8}$ ; 3)  $3 \cdot 10^{-8}$ ; 4)  $1,1 \cdot 10^{-7}$ ; 5)  $5 \cdot 10^{-8}$ .

### РАБОТА № 15. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

**Приборы и реактивы.** Конические пробирки. Вода. Растворы: азотной кислоты (2 н.); хлороводородной кислоты (2 н.); уксусной кислоты (2 н.); едкого натра (2 н.); хлорида натрия (0,5 н.); сульфата натрия (0,5 н.); хлорида кальция (0,5 н.); нитрата калия (0,5 н.); нитрата серебра (1,0 н.); нитрата свинца (0,5 н.); хромата калия (0,5 н.); оксалата аммония (0,5 н.); сульфида аммония; аммиака (10% -ного).

#### Опыт 1. Условия выпадения осадка

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 2—3 капли раствора сульфата железа (II). В одну из них добавить такой же объем сероводородной воды, а в другую — раствор сульфида аммония. В каком случае выпадает осадок?

**Запись данных опыта.** Написать ионное уравнение реакции. При каких условиях выпадает осадок? Пользуясь правилом произведения растворимости, объяснить выпадение осадка сульфида железа в одном случае и его отсутствие в другом.

#### Опыт 2. Дробное осаждение

**Выполнение работы.** В двух пробирках получить отдельно хлорид и хромат серебра взаимодействием растворов хлорида и хромата калия с нитратом серебра (по 2—4 капли). Написать ион-

ные уравнения реакций, отметить цвета осадков и записать величину произведения растворимости для хлорида и хромата серебра. Какая соль менее растворима? Какое вещество будет выпадать в осадок в первую очередь из раствора, содержащего ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Ag}^+$  в равных концентрациях? Проверить предположение опытом. Для этого внести в одну пробирку по 2—3 капли растворов хлорида и хромата калия, добавить 5—6 капель воды и перемешать раствор стеклянной палочкой. Осторожно, по каплям (1—2 капли) прибавлять в него раствор нитрата серебра. Что наблюдается? С какими ионами в первую очередь реагируют ионы серебра? Какое вещество при этом образуется? Добавить в раствор еще несколько капель нитрата серебра. Наблюдается ли образование хлорида серебра? Отметить начало его образования при дальнейшем увеличении концентрации иона серебра.

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Написать уравнения протекающих реакций. Объяснить последовательность образования осадков в данном опыте, учитывая величины произведений растворимости хлорида и хромата серебра. Ответить на все вопросы.

### **Опыт 3. Сравнение полноты осаждения ионов различными осадителями**

#### *а) Осаждение солей бария*

**Выполнение работы.** Получить осадок оксалата бария взаимодействием растворов хлорида бария (4 капли) и оксалата аммония (6 капель). Дать раствору отстояться или отфильтровать его через бумажный фильтр, вложенный в воронку. Прозрачный фильтрат перенести пипеткой в две чистые пробирки по 3—4 капли в каждую. В одну из них добавить 1—2 капли раствора оксалата аммония, чтобы убедиться в полноте осаждения иона бария по отношению к ионам оксалата аммония ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). В другую пробирку добавить 3—4 капли раствора хромата калия. Какое вещество выпадает в осадок?

**Запись данных опыта.** Написать ионные уравнения протекающих реакций. Записать величины произведений растворимости оксалата и хромата бария (см. Приложение, табл. 8) и объяснить образование осадка  $\text{BaCrO}_4$  после удаления из раствора ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ . Каким из примененных реактивов наиболее полно удаляются ионы бария из раствора?

#### *б) Осаждение солей свинца*

**Выполнение работы.** Получить хлорид свинца взаимодействием растворов нитрата свинца (4 капли) и хлорида натрия (6 капель). Профильтровать раствор в две пробирки по 2—3 капли в каждую. В одну из пробирок добавить 2—3 капли раствора хлорида натрия, в другую — такой же объем раствора иодида калия. Какая соль выпадает в осадок?

**Запись данных опыта.** Написать ионные уравнения реакций образования полученных солей свинца. На основании опыта сделать вывод о сравнительной величине произведений растворимости этих солей. Проверить свое заключение по табличным данным.

#### **Опыт 4. Условия растворения осадков**

*а) Влияние величины произведения растворимости на растворение осадков*

**Выполнение работы.** В трех пробирках отдельно получить осадки хлорида, бромиды и иодида серебра взаимодействием растворов соответствующих солей с нитратом серебра (по 2—3 капли каждого реактива).

Отметить цвет осадков. К осадкам в каждую пробирку добавить по 2—3 капли раствора аммиака. Размешать содержимое пробирок стеклянной палочкой. В каком случае осадок растворяется быстро? Осадок какого вещества практически не растворяется?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций растворения осадков соответствующих галогенидов серебра в водном растворе аммиака, протекающего с образованием комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Написать выражения произведений растворимости для хлорида, бромиды и иодида серебра и указать их числовые значения. Объяснить причину растворения галогенидов серебра в аммиаке. Почему бромид серебра растворяется в аммиаке медленнее, чем хлорид, а иодид серебра практически нерастворим в аммиаке?

*б) Влияние концентрации ионов растворителя на растворение осадков*

**Выполнение работы.** В двух пробирках получить осадок оксалата кальция взаимодействием растворов соли кальция и оксалата аммония (2—3 капли). Добавить в одну пробирку несколько капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты до полного растворения осадка. В другую пробирку столько же 2 н. раствора уксусной кислоты. Отметить практическую нерастворимость оксалата кальция в последнем случае.

**Запись данных опыта.** Написать ионные уравнения протекающих реакций и выражение произведения растворимости. Объяснить, почему осадок оксалата кальция растворяется в хлороводородной кислоте и практически нерастворим в уксусной. Концентрация какого иона влияет на растворение оксалата кальция в кислотах?

#### **Опыт 5. Переосаждение малорастворимых веществ**

*а) Получение сульфида свинца из сульфата свинца*

**Выполнение работы.** В пробирку внести 2 капли раствора нитрата свинца и прибавить туда же 3 капли раствора сульфата натрия.

Осадок какого вещества образовался? Написать ионное уравнение реакции.

Осадку дать отстояться и кусочком фильтровальной бумаги или пипеткой отобрать жидкую фазу. К осадку добавить 3—4 капли сульфида аммония и перемешать осадок стеклянной палочкой.

Как изменился цвет осадка? Какое вещество образовалось?

**Запись данных опыта.** Описать все наблюдаемое. Ответить на поставленные вопросы. Написать выражения произведений растворимости и их числовые значения (см. Приложение, табл. 8) для полученных малорастворимых веществ. Объяснить переход одного осадка в другой.

б) *Получение хромата свинца из сульфата свинца*

**Выполнение работы.** Прodelать опыт аналогично опыту 5, а; получить сульфат свинца и перевести его в хромат свинца.

Как изменился цвет осадка?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения протекающих реакций. Записать величины произведений растворимости полученных малорастворимых веществ и объяснить переход сульфата свинца в хромат свинца.

---

## ГЛАВА 8

### ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ\*

1. Что произойдет с ионным равновесием воды и степенью ее диссоциации при добавлении сильной кислоты или сильного основания? Как это отразится на концентрациях  $H^+$  и  $OH^-$ -ионов? Может ли в водном растворе концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$  стать равной нулю? Почему?

2. Рассчитать pH следующих растворов, считая, что HCl и NaOH диссоциируют полностью: а) 0,1 н. HCl; б) 0,05 н. HCl; в) 0,01 н. NaOH; г) 0,2 н. NaOH; д) 0,1 н. HCN (степень диссоциации принять равной 0,01%); е) 0,1 н. раствор аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$  (степень диссоциации принять равной 1%).

Ответ: а) 1; б) 1,3; в) 12; г) 13,3; д) 5; е) 11.

3. Рассчитать pH следующих растворов, пользуясь константами диссоциации соответствующих кислот и оснований (см. Приложение, табл. 7): а) 0,1 н.  $CH_3COOH$ ; б) 0,05 н. HCN; в) 0,001 HClO; г) 0,2 н.  $NH_3 \cdot H_2O$ ; д) 0,01 н.  $NH_2X \times H_2O$ .

Ответ: а) 3,87; б) 5,83; в) 5,25; г) 11; д) 10,62.

4. pH одного раствора равен 2, а другого 6. В 1 л какого раствора концентрация ионов  $H^+$  больше и во сколько раз?

5. Рассчитать концентрацию ионов  $H^+$  и pH в растворах, если концентрация  $OH^-$ -ионов (в моль/л) равна: а)  $10^{-8}$ ; б)  $10^{-2}$ ; в)  $10^{-2}$ ; г)  $4 \cdot 10^{-3}$ .

6. Указать реакцию среды (кислая, нейтральная или щелочная) и найти концентрацию  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионов в растворах (в моль/л), для которых pH равен: а) 3; б) 9; в) 7; г) 1,6; д) 10,5.

\* Все задачи и вопросы относятся к водным растворам.

7. Вычислить молярную концентрацию одноосновной кислоты HA в растворе, если: а)  $pH = 4$ ;  $\alpha = 0,01$ ; б)  $pH = 3$ ;  $\alpha = 1\%$ ; в)  $pH = 5,8$ ;  $\alpha = 0,001$ .

Ответ: а)  $0,01 M$ ; б)  $0,1 M$ ; в)  $0,06 M$ .

8. Вычислить степень и константу диссоциации одноосновного основания MeOH в растворе, если: а)  $pH = 8$ ;  $c = 0,001$  моль/л; б)  $pH = 10$ ;  $c = 0,01$  моль/л; в)  $pH = 11,6$ ;  $c = 0,2$  моль/л.

Ответ: а)  $\alpha = 0,1\%$ ;  $K = 10^{-9}$ ; б)  $\alpha = 1\%$ ;  $K = 10^{-6}$ ; в)  $\alpha = 2\%$ ;  $K = 8 \cdot 10^{-5}$ .

9\*. Определить  $pH$  в растворах двухосновных кислот  $H_2A$ , если: а)  $c = 1$  моль/л;  $\alpha = 3\%$ ; б)  $c = 0,1$  моль/л;  $\alpha = 5\%$ ; в)  $c = 0,05$  моль/л;  $\alpha = 1\%$ .

Ответ: а) 1,22; б) 2; в) 3.

10\*. Вычислить  $pH$   $0,05 M$  раствора основания  $Me(OH)_2$ , если  $\alpha = 10\%$ .

Ответ:  $pH = 12$ .

11. Вычислить  $pH$  буферных смесей, приготовленных сливанием равных объемов растворов: а)  $0,1 M CH_3COOH$  и  $0,1 M NaCH_3COO$ ; б)  $0,1 M CH_3COOH$  и  $0,01 M NaCH_3COO$ ; в)  $0,001 M CH_3COOH$  и  $0,1 M NaCH_3COO$ .

Ответ: а) 4,76; б) 3,76; в) 6,76.

12. Вычислить  $pH$  буферных смесей, полученных сливанием равных объемов растворов: а)  $0,1 M NH_3 \cdot H_2O$  и  $0,1 M NH_4Cl$ ; б)  $0,2 M NH_3 \cdot H_2O$  и  $0,02 M NH_4Cl$ ; в)  $0,2 M NH_3 \cdot H_2O$  и  $0,2 M NH_4Cl$ .

Ответ: а) 9,25; б) 10,25; в) 9,25.

13. На сколько единиц увеличится или уменьшится  $pH$  формиатной буферной смеси ( $HCOOH + HCOONa$ ): а) при увеличении концентрации соли в 100 раз; б) при уменьшении концентрации соли в 10 раз?

Ответ: а) увеличится на 2 единицы; б) уменьшится на единицу.

14. На сколько единиц увеличится или уменьшится  $pH$  аммонийной буферной смеси ( $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$ ): а) при увеличении концентрации  $NH_4Cl$  в 10 раз; б) при уменьшении концентрации  $NH_3 \cdot H_2O$  в 10 раз?

Ответ: в обоих случаях  $pH$  уменьшится на единицу.

15. Какую реакцию должны показывать водные растворы нитрата аммония, нитрата калия, цианида калия, цианида аммония, ацетата аммония?

Указать причину наблюдаемого явления и написать соответствующие уравнения реакций.

16. Какие из указанных ниже солей подвергаются гидролизу и какая форма гидролиза (простой, ступенчатый, полный) будет иметь место в каждом отдельном случае:

а)  $NaClO$ ; б)  $NaCl$ ; в)  $K_3PO_4$ ; г)  $Al_2S_3$ ; д)  $Fe(NO_3)_3$ ?

Ответить на вопрос, не составляя уравнения реакций.

17. Усиление или подавление гидролиза цианида натрия вызовет прибавление к раствору: а) кислоты; б) щелочи; в) хлорида аммония?

18. Объяснить разницу в степени гидролиза солей, пользуясь табл. 6 и 10 Приложения.

а)  $NaCN$ ; б)  $NaCH_3COO$ ; в)  $NH_4CH_3COO$ .

19. Написать ионные уравнения первой ступени гидролиза карбоната калия, фосфата натрия и сульфата аммония. В каком случае степень гидролиза наибольшая, в каком — наименьшая?

Ответ мотивировать.

20. Написать ионные и молекулярные уравнения всех ступеней гидролиза солей: а) сульфида натрия; б) ацетата алюминия; в) сульфата железа (II). Как можно усилить гидролиз каждой из этих солей и как ослабить его? Почему степень гидролиза уменьшается на каждой последующей ступени?

21. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза  $h$  и  $pH$  при комнатной температуре в растворах солей, гидролизующихся по аниону слабой одноосновной кислоты: а)  $0,1 M NaCH_3COO$ ; б)  $0,1 M KCN$ ; в)  $0,01 M KCN$ .

Ответ: а)  $K_{гидр} = 5,7 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,6 \cdot 10^{-5}$  или  $0,0076\%$ ;  $pH = 8,88$ ; б)  $K_{гидр} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 0,013$  или  $1,3\%$ ;  $pH = 11,1$ ; в)  $K_{гидр} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 0,04$  или  $4\%$ ;  $pH = 10,6$ .

\* Считать  $\alpha$  суммарной для двух ступеней диссоциации.

22. Вычислить  $K_{\text{гидр}}$ , степень гидролиза  $h$  и  $\text{pH}$  при комнатной температуре в растворах солей, подвергающихся гидролизу по катиону одноосновного основания: а) в 0,1 М растворе хлорида аммония; б) в 0,01 М растворе хлорида аммония; в) в 0,1 М растворе нитрата аммония.

Ответ: а)  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,4 \cdot 10^{-5}$  или 0,0074%;  $\text{pH} = 5,12$ ; б)  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 2,38 \cdot 10^{-4}$  или 0,0238%;  $\text{pH} = 5,62$ ; в)  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,4 \cdot 10^{-5}$  или 0,0074%;  $\text{pH} = 5,12$ .

23. Вычислить  $K_{\text{гидр}}$ , степень гидролиза  $h$  и  $\text{pH}$  при комнатной температуре в растворах солей, образованных одноосновной слабой кислотой и одноосновным слабым основанием: а) в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ; б) в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{CN}$ .

Ответ: а)  $K_{\text{гидр}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 5,7 \cdot 10^{-3}$  или 0,57%;  $\text{pH} = 7$ ; б)  $K_{\text{гидр}} = 0,912$ ;  $h = 0,488$  или 48,8%;  $\text{pH} = 9,22$ .

24. Вычислить  $K_{\text{гидр}}$ , степень гидролиза  $h$  и  $\text{pH}$  при комнатной температуре в растворах солей слабых многоосновных кислот или слабых многоосновных оснований, считая, что гидролиз идет практически лишь по первой ступени: а) в 0,1 М растворе  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ; б) в 1 М растворе  $\text{AlCl}_3$ ; в) в 0,01 М растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ответ: а)  $K_{\text{гидр}} = 2 \cdot 10^{-12}$ ;  $h = 4,6 \cdot 10^{-6}$  или 0,0005%;  $\text{pH} = 6,45$ ; б)  $K_{\text{гидр}} = 7,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $h = 2,8 \cdot 10^{-2}$  или 2,8%;  $\text{pH} = 1,57$ ; в)  $K_{\text{гидр}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $h = 1,3 \times 10^{-1}$  или 13%;  $\text{pH} = 11,2$ .

25. По значению  $\text{pH}$  вычислить молярную концентрацию, константу и степень гидролиза соли в следующих растворах: а)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{pH} = 5,62$ ; б)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{pH} = 6,12$ ; в)  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{pH} = 8,36$ ; г)  $\text{KCN}$ ,  $\text{pH} = 11,57$ .

Ответ: а)  $c = 0,01$  моль/л;  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 2,38 \cdot 10^{-4}$  или 0,024%; б)  $c = 0,001$  моль/л;  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,5 \cdot 10^{-4}$  или 0,075%; в)  $c = 0,01$  моль/л;  $K_{\text{гидр}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 2,8 \cdot 10^{-4}$  или 0,028%; г)  $c = 1$  моль/л;  $K_{\text{гидр}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 3,75 \cdot 10^{-3}$  или 0,375%.

### Примерный билет программированного контроля

1. В водном растворе концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов равна  $10^{-2}$  моль/л. Каково значение  $\text{pH}$  в этом растворе?

1) 5; 2) 6; 3) 11; 4) 12; 5) 13.

2. Какова степень диссоциации  $\alpha$  уксусной кислоты в 0,01 н. растворе, если в нем  $\text{pH} = 5$ ?

1) 10%; 2) 1%; 3) 0,1%; 4) 0,01%; 5) 0,001%.

3. В растворах каких солей  $\text{pH}$  больше 7?

1)  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ ; 2)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ; 3)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 4)  $\text{KCl}$ ; 5)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

4. Продуктом гидролиза каких солей будут являться основные соли?

1)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; 2)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 3)  $\text{ZnCl}_2$ ; 4)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 5)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

5. Как можно уменьшить степень гидролиза соли  $\text{Na}_2\text{S}$ :

1) повысить температуру; 2) понизить температуру; 3) добавить  $\text{KOH}$ ; 4) добавить  $\text{HCl}$ ; 5) разбавить раствор.

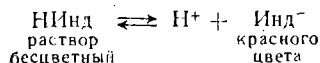
### РАБОТА № 16. ИНДИКАТОРЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\text{pH}$ СРЕДЫ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

**Приборы и реактивы.**  $\text{pH}$ -метр. Стаканчики вместимостью 20—30 мл; стеклянные палочки; безразмерные пилетки (стеклянные трубки с оттянутым концом). Индикаторы: лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый, метиловый красный, тимоловый синий, ализарин желтый, индиго-кармин, универсальная индикаторная бумага. Растворы: хлороводородной кислоты (0,1 н.); уксусной кислоты (0,1 н.); едкого натра (0,1 н.; 1 н.); аммиака (0,1 н.); ацетата натрия (0,1 н.); хлорида аммония (0,1 н.).

## Опыт 1. Приближенное определение рН в водных растворах при помощи индикаторов

### а) Окраска некоторых индикаторов в различных средах

Для определения рН среды применяют так называемые кислотно-основные индикаторы. Большинство из них представляют собой слабые органические кислоты или основания, недиссоциированные молекулы которых и их ионы сообщают раствору различную окраску. Например, в присутствии недиссоциированных молекул фенолфталеина раствор бесцветен, а анионы окрашивают раствор в красный цвет. Обозначив молекулу фенолфталеина, являющегося слабой кислотой, через НИнд, диссоциацию его в водных растворах можно выразить схемой:



Если к этому раствору прибавить какой-нибудь сильной кислоты (или внести фенолфталеин в раствор кислоты), равновесие диссоциации его сместится влево,  $\text{H}^+$ -ионы сильной кислоты почти полностью свяжут окрашенные ионы  $\text{Инд}^-$  в бесцветные молекулы НИнд и раствор обесцветится. Если же к раствору фенолфталеина прибавить щелочи (или внести фенолфталеин в раствор щелочи), то ее  $\text{OH}^-$ -ионы будут связывать  $\text{H}^+$ -ионы фенолфталеина, равновесие диссоциации последнего сместится вправо, в сторону увеличения ионов  $\text{Инд}^-$ , и раствор окрасится в красный цвет.

Каждый индикатор меняет окраску раствора в определенном, характерном для него интервале значений рН, который называется областью перехода индикатора. Так, в присутствии фенолфталеина раствор бесцветен при  $\text{pH} \leq 8$ , а при  $\text{pH} \geq 10$  имеет интенсивно красную окраску. Область перехода фенолфталеина лежит в интервале рН, равном 8—10, т. е. в щелочной среде. Независимо от того, в кислой или щелочной среде находится область перехода, форма индикатора, в которой он существует в растворах, имеющих рН меньше нижнего предела области перехода, называется его кислотной формой, а та форма, в которой существует индикатор при значениях рН выше верхнего предела области перехода, называется его щелочной формой. При значениях рН, лежащих внутри области перехода, окраска раствора получается смешанная, приближаясь по оттенку либо к кислотной, либо к щелочной форме в зависимости от рН среды.

**Выполнение работы.** Определить окраску кислотной и щелочной форм наиболее часто применяемых четырех индикаторов: метилоранжа, метилового красного, лакмуса и фенолфталеина. Наблюдение провести в сильнокислой и сильнощелочной средах, чтобы в первом случае рН был заведомо ниже, а во втором — за-



ведомо выше рН области перехода указанных индикаторов. Для этого в четыре пронумерованные пробирки внести по 10 капель 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты; в другие четыре пробирки с теми же номерами — такой же объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Разместить пробирки в штативе таким образом, чтобы за пробиркой с кислотой следовала пробирка с тем же номером, содержащая щелочь. После этого в обе пробирки № 1 (с кислотой и со щелочью) добавить по одной капле индикатора метилового оранжевого, в пару пробирок № 2 — по одной капле метилового красного, в пробирки № 3 прибавить по 5 капель лакмуса (при меньшем количестве лакмуса его окраска заметна менее четко), в последние две пробирки — по одной капле фенолфталеина.

**Запись данных опыта.** Свои наблюдения по окраске кислотной и щелочной форм индикаторов записать по прилагаемой ниже форме, где уже проставлены интервалы рН областей перехода каждого индикатора и окраска его в этой области.

Наименование индикатора	рН области перехода	Окраски индикатора		
		кислотной формы	в области перехода	щелочной формы
Метилловый оранжевый	3,1—4,4		Оранжевая	
Метилловый красный	4,4—6,2		Оранжевая	
Лакмус	5,0—8,0		Фиолетовая	
Фенолфталеин	8,2—10,0		Розовая	

Область перехода какого из исследованных индикаторов находится ближе всего к нейтральной среде? Какие индикаторы имеют область перехода в кислой среде? В щелочной? Вычислить рН в 0,1 н. растворе хлороводородной кислоты и сказать, можно ли в этом растворе наблюдать окраску кислотной формы индикатора тимолового синего, первую область перехода которого посмотреть в табл. 9 Приложения. Вычислить рН в 0,1 н. растворе гидроксида натрия и указать, щелочную форму какого индикатора из приведенных в табл. 9 Приложения нельзя наблюдать в этом растворе.

**б) Определение рН раствора с применением набора индикаторов**

Определение рН раствора при помощи набора индикаторов основано на изменении окраски испытуемого раствора при добавлении к нему разных индикаторов. Каждый индикатор добавляется к отдельной порции раствора и на основании нескольких наблюдений делается оценка рН среды как среднее арифметическое граничных значений рН области перехода индикаторов. Набор индикаторов позволяет определять рН среды с точностью  $\pm 0,5$  рН. Начинать исследование целесообразнее всего с индикатора, имеющего область перехода близкую к рН = 7.

**Выполнение работы.** Получить у преподавателя 3—4 мл раствора. В чистую пробирку до  $\frac{1}{3}$  ее объема налить раствор нейтрального лакмуса, внести в него 3—4 капли исследуемого раствора и размешать палочкой, наблюдая за окраской. Если при этом раствор покраснеет, то реакция исследуемого раствора кислая,  $\text{pH} \leq 5$ . Посинение лакмуса покажет, что раствор имеет щелочную реакцию,  $\text{pH} \geq 8$ . Если окраска не меняется, раствор считают нейтральным,  $\text{pH} \approx 7$ .

Если на лакмус реакция раствора окажется кислая, уточнить  $\text{pH}$ , пользуясь табл. 9 Приложения следующим образом. Взять в другую пробирку 5 капель исследуемого раствора и прибавить к нему каплю метилового красного. При появлении оранжевой окраски раствора можно считать  $\text{pH} \approx 5$  (в области перехода индикатора). Красная окраска раствора покажет, что  $\text{pH} \leq 4,4$ . В этом случае следует продолжить уточнение  $\text{pH}$ . Взять снова в чистую пробирку 5 капель исследуемого раствора и добавить каплю метилового оранжевого. Если раствор окрасится в оранжево-желтый цвет, это значит, что  $\text{pH} \geq 4,4$ . Объединяя наблюдения с метиловым красным и метиловым оранжевым, считать  $\text{pH} = 4,4$ . Если с метиловым оранжевым раствор окрасится в красный цвет — следовательно в нем  $\text{pH} \leq 3,1$ . В этом случае следует снова взять в чистую пробирку 5 капель раствора и прибавить каплю тимолового синего. Появление желтой окраски (первая область перехода) укажет, что  $\text{pH} > 2,8$ . Объединяя наблюдения с метиловым оранжевым и тимоловым синим сделать вывод, что  $3,1 > \text{pH} > 2,8$  и принять  $\text{pH} = (3,1 + 2,8)/2 = 2,95$ .

В том случае, если реакция раствора на лакмус оказалась щелочная, уточнить  $\text{pH}$ , аналогично описанному выше с помощью индикаторов, область перехода которых лежит в щелочной среде, начиная с фенолфталеина или тимолового синего (вторая область перехода последнего).

Записать в журнале ход исследования и экспериментально найденное значение  $\text{pH}$  полученного от преподавателя раствора. По найденному  $\text{pH}$  вычислить концентрацию водородного иона. Проверить у преподавателя правильность определения  $\text{pH}$  и концентрации водородного иона в исследованном растворе.

*в) Определение  $\text{pH}$  раствора при помощи универсального индикатора*

Для приближенного определения  $\text{pH}$  удобно пользоваться так называемыми универсальными индикаторами, представляющими собой смеси нескольких индикаторов, изменяющими окраску раствора в широком интервале  $\text{pH}$ . Бумага, пропитанная универсальным индикатором и высушенная, называется универсальной индикаторной бумагой. К пачке такой бумаги прилагается цветная шкала, показывающая, какие окраски принимает индикаторная бумага при различных значениях  $\text{pH}$  нанесенного на нее раствора. Универсальные индикаторы применяются и в виде

растворов. В этом случае предварительно готовится серия эталонов в герметически закрытых сосудах с указанием на каждом из них рН, соответствующего цвету эталона-раствора.

**Выполнение работы.** Получить у преподавателя раствор, рН которого требуется определить. При помощи пипетки перенести 2—3 капли этого раствора на индикаторную бумагу. Сравнить окраску еще сырого пятна, полученного на бумаге, с цветной шкалой и выбрать на ней оттенок, наиболее близкий к цвету полученного пятна. На цветной шкале приводятся окраски, соответствующие целым значениям рН, поэтому в случае необходимости можно по промежуточной окраске пятна ориентировочно оценивать десятые доли рН. Сделать вывод о рН исследуемого раствора и указать реакцию среды. Проверить правильность своего вывода у преподавателя.

## Опыт 2. Буферные растворы

В лабораторной практике и в ряде технологических процессов встречается необходимость проведения работы в растворах, способных сохранить рН практически постоянным, не изменяющимся от разбавления раствора и от добавления к нему некоторых количеств (в определенных пределах) сильных кислот и оснований. Такие растворы существуют и получили название **буферных растворов** или **буферных смесей** \*.

Наиболее часто применяемые буферные растворы представляют собой смесь слабой кислоты с солью, образованной этой кислотой и сильным основанием, например  $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO})$  — ацетатная буферная смесь,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaC}_6\text{H}_5\text{COO})$  — бензоатная буферная смесь и др. или смесь слабого основания с солью, образованной этим основанием и сильной кислотой, например (водный раствор аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) — аммонийная буферная смесь. Буферные растворы слабых кислот имеют  $\text{pH} < 7$ , в буферных растворах слабых оснований  $\text{pH} > 7$ .

Способность буферных смесей поддерживать практически постоянный рН основана на том, что входящие в них компоненты связывают  $\text{H}^+$ -ионы кислот или  $\text{OH}^-$ -ионы оснований, вводимых в раствор или образующихся в результате реакции, протекающей в этом растворе. Например, если к ацетатной буферной смеси добавлять сильную кислоту, то  $\text{H}^+$ -ионы добавляемой кислоты будут соединяться с  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ионами соли в малодиссоциированные молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а не увеличивать концентрацию  $\text{H}^+$ -ионов в растворе. При добавлении щелочи добавляемые  $\text{OH}^-$ -ионы будут связывать  $\text{H}^+$ -ионы буферной кислоты в малодиссоциированные молекулы воды, но концентрация  $\text{H}^+$ -ионов будет тут же восста-

---

\* Буферные растворы имеют так называемую буферную емкость, определяющую максимально допустимые количества добавляемых сильных кислот и оснований. В данном практикуме этот вопрос не рассматривается, а дается лишь общее представление о буферных смесях.

кавливаться вследствие смещения равновесия  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$  в сторону увеличения диссоциации уксусной кислоты. Таким образом, pH среды в обоих случаях остается практически неизменным. Аналогичный механизм буферного действия имеет место в аммонийной буферной смеси.

Буферными свойствами также обладают растворы некоторых солей и их смесей, например  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и др.

#### а) Приготовление буферных растворов

**Выполнение работы.** Приготовить ацетатный буферный раствор ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$ ), для чего поместить в небольшой стаканчик по 5 мл 0,1 М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия и перемешать их стеклянной палочкой.

Во втором стаканчике приготовить таким же образом аммонийную буферную смесь ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) из 0,1 М растворов аммиака и хлорида аммония.

Определить pH приготовленных растворов с помощью универсального индикатора (см. опыт 1, в). Полученные растворы сохранить для опытов 2, б, в, г.

**Запись данных опыта.** Записать способ приготовления буферных смесей и экспериментально установленные в них значения pH.

Вычислить pH ацетатной смеси, исходя из следующих соображений. Соль  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  как сильный электролит можно считать полностью диссоциированной на ионы. Высокая концентрация  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -иона соли практически нацело подавляет диссоциацию слабой уксусной кислоты. Вследствие этого равновесную концентрацию недиссоциированных молекул уксусной кислоты можно считать равной ее исходной молярной концентрации:  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{равн}} = c_{\text{к-ты}}$ , а концентрацию  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ионов в растворе равной молярной концентрации соли:  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{р-р}} = c_{\text{соли}}$ . Тогда константа диссоциации уксусной кислоты в буферном растворе будет иметь вид:

$$K_{\text{дисс. к-ты}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]c_{\text{соли}}}{c_{\text{к-ты}}}$$

откуда

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дисс. к-ты}} \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}}$$

Логарифмируя полученное выражение и меняя знаки на обратные, получим формулу, позволяющую вычислять pH в буферных смесях из слабых кислот и их солей:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} - \lg \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}}$$

где  $\text{p}K_{\text{к-ты}} = -\lg K_{\text{дисс. к-ты}}$ .

В нашем случае  $c_{\text{к-ты}} = c_{\text{соли}}$ , поэтому  $\lg(c_{\text{к-ты}}/c_{\text{соли}}) = 0$  и, следовательно,  $\text{pH} = -\lg K_{\text{дисс. к-ты}}$ . (Значение  $K_{\text{дисс. CH}_3\text{COOH}}$  см. в табл. 7 Приложения.)

Вычислить по полученной формуле рН ацетатной буферной смеси и сравнить его с экспериментально определенным значением.

Аналогичными рассуждениями можно показать, что рН в аммонийной буферной смеси будет определяться формулой:

$$pH = 14 - pK_{осп} + \lg \frac{c_{осп}}{c_{соп}}$$

где  $pK_{осп} = -\lg K_{дисс. осп}$ .

Вычислить по этой формуле рН в приготовленном буферном растворе и сравнить с найденным по универсальному индикатору. Значение  $K_{дисс}$  для  $NH_3 \cdot H_2O$  взять в табл. 7 Приложения.

*б) Исследование буферных свойств ацетатного буферного раствора*

**Выполнение работы.** При помощи универсального индикатора определить рН дистиллированной воды. Поместить в 2 пробирки по 10 капель дистиллированной воды, в одну пробирку прибавить одну каплю 0,1 н. раствора HCl, в другую — одну каплю 0,1 н. раствора NaOH. Перемешать растворы чистыми палочками и вновь определить в обеих пробирках рН растворов.

В две другие пробирки поместить по 10 капель ацетатной буферной смеси, приготовленной в опыте 2, а, водородный показатель которой был Вами уже определен (или определить снова). Прибавить в одну пробирку каплю 0,1 н. раствора HCl, в другую — одну каплю 0,1 н. раствора NaOH, перемешать растворы стеклянными палочками и вновь определить в них рН.

**Запись данных опыта.** Записать полученные данные в следующем виде:

Исходный раствор	Измеренные значения рН		
	в исходном растворе	после добавления HCl	после добавления NaOH
Дистиллированная вода			
Ацетатная буферная смесь ( $CH_3COOH + NaCH_3COO$ )			

Как повлияло на величину рН добавление HCl и NaOH к дистиллированной воде? К буферному раствору?

*в) Исследование буферных свойств аммонийного буферного раствора*

**Выполнение работы.** Поместить в две пробирки по 10 капель приготовленной в опыте 2, а аммонийной буферной смеси с измеренным уже водородным показателем (или измерить рН снова). В одну пробирку добавить одну каплю 0,1 н. раствора HCl, в дру-

гую — одну каплю 0,1 н. раствора NaOH и определить в них pH, пользуясь универсальным индикатором. Сравнить полученные значения pH с таковым исходного буферного раствора.

Повторить опыт с дистиллированной водой, измерив pH в чистой воде, в растворе, приготовленном из 10 капель дистиллированной воды и одной капли 0,1 н. HCl, и в растворе, приготовленном из 10 капель дистиллированной воды и одной капли 0,1 н. NaOH. Сделать вывод о влиянии добавок HCl и NaOH к дистиллированной воде и к буферному раствору.

### г) Влияние разбавления на pH буферных растворов

**Выполнение работы.** В мерную колбу вместимостью 100 мл внести 1 мл ацетатной буферной смеси, приготовленной в опыте 2, а с известным уже pH (или измерить pH снова), и разбавить ее водой приблизительно в 50 раз. Для этого добавить дистиллированную воду на глаз до половины колбы, перемешать раствор встряхиванием и определить в нем pH с помощью универсального индикатора. После этого добавить дистиллированную воду до метки, т. е. разбавить буферный раствор в 100 раз, закрыть колбу пробкой, перемешать раствор и вновь определить pH. Наблюдается ли изменение pH буферного раствора при разбавлении в 50 и 100 раз? Прodelать аналогичный опыт с аммонийным буферным раствором.

### Опыт 3. Определение pH на pH-метре

Определение pH раствора с точностью  $\pm 0,02$  pH проводят на приборе, называемом pH-метр. Существуют различные типы pH-метров. Ознакомьтесь с инструкцией для работы на имеющемся в лаборатории приборе, получить у преподавателя исследуемый раствор и определить его pH\*. Проверить у преподавателя точность сделанного определения.

### РАБОТА № 17. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Приборы и реактивы.** Водяная баня. Ацетат натрия. Карбонат натрия. Карбонат аммония. Хлорид калия. Хлорид алюминия. Хлорид олова (II). Сульфит натрия. Ацетат аммония. Индикаторы: универсальная индикаторная бумага, лакмус (нейтральный), фенолфталеин. Растворы: ацетата натрия (0,5 н.); карбоната натрия (0,5 н.); хлорида алюминия (0,5 н.); хлорида магния (0,5 н.); хлорида сурьмы (III) (0,5 н.); сульфида аммония (0,5 н.); хлорида олова (II) (0,5 н.); хлорида аммония (0,1 н.); хлороводородной кислоты (2 н.).

### Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей

**Выполнение работы.** В семь пробирок до  $\frac{1}{3}$  их объема налить нейтральный раствор лакмуса. Одну пробирку оставить в качестве контрольной, а в остальные добавить по одному микрошпателью кристаллов следующих солей: в первую — ацетата натрия; во вторую — хлорида алюминия; в третью — карбоната натрия;

\* Прибор предварительно должен быть установлен лаборантом.

в четвертую — карбоната аммония; в пятую — хлорида калия; в шестую — ацетата аммония.

Растворы размещать (стеклянные палочки не переносить из одного раствора в другой).

По изменению окраски лакмуса сделать вывод о реакции среды в растворе каждой соли.

**Запись данных опыта.** Полученные результаты свести в таблицу:

№ пробирки	Формула соли	Окраска лакмуса	Реакция среды	pH раствора (pH < 7, pH = 7 или pH > 7)

Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза и указать вид гидролиза каждой соли (простой или ступенчатый).

В случае ступенчатого гидролиза написать уравнение реакции только для первой ступени, так как практически в достаточно концентрированных растворах последующие ступени протекают очень слабо. Сделать общие выводы о реакции среды в растворах солей, образованных:

- а) сильным основанием и слабой кислотой;
- б) слабым основанием и сильной кислотой;
- в) слабым основанием и слабой кислотой;
- г) сильным основанием и сильной кислотой.

#### **Опыт 2. Образование основных и кислых солей при гидролизе**

##### *а) Гидролиз ацетата алюминия*

**Выполнение работы.** В пробирку внести 7—8 капель раствора хлорида алюминия и такой же объем раствора ацетата натрия. Укрепить пробирку в штативе и опустить в водяную баню, нагретую до кипения. Отметить образование осадка основной соли алюминия  $Al(OH)_2CH_3COO$ .

**Запись данных опыта.** Написать молекулярное уравнение реакции образования ацетата алюминия и ионное уравнение его гидролиза. Продуктом какой ступени гидролиза является образовавшийся осадок основной соли? При гидролизе каких солей могут получаться основные соли?

##### *б) Гидролиз сульфита натрия*

**Выполнение работы.** Налить в пробирку до  $\frac{1}{3}$  ее объема воды, внести туда 1—2 микрошпателя кристаллов сульфита натрия и размещать стеклянной палочкой. Две капли полученного раствора нанести на индикаторную бумагу и определить pH.

На присутствие каких ионов в растворе указывает найденное значение рН? В результате какого процесса эти ионы появились?

По отсутствию запаха сернистого газа убедиться в том, что сульфит натрия подвергается неполному гидролизу. Какая соль является продуктом гидролиза по первой ступени?

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза сульфита натрия. При гидролизе каких солей получают кислые соли?

### Опыт 3. Случаи полного (необратимого) гидролиза солей

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 6—8 капель раствора хлорида алюминия. В одну пробирку добавить такой же объем раствора сульфида аммония, в другую — раствора карбоната натрия. Отметить выделение сероводорода в первой пробирке (по запаху) и пузырьков диоксида углерода во второй. В обоих случаях в осадок выпадает гидроксид алюминия.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций, которые привели к образованию гидроксида алюминия. Почему не получилось сульфида и карбоната алюминия?

### Опыт 4. Факторы, влияющие на степень гидролиза солей

*а) Влияние силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза*

**Выполнение работы.** В две пробирки до  $\frac{2}{3}$  их объема налить дистиллированной воды. В одну пробирку внести один микрошпатель кристаллов сульфита натрия, в другую — столько же кристаллов карбоната натрия. В каждую пробирку добавить по одной капле фенолфталеина.

Написать ионные уравнения гидролиза сульфита натрия и карбоната натрия (по первой ступени). В растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна? В каком растворе концентрация ионов  $\text{OH}^-$  более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему?

Степень гидролиза какой соли при одинаковых концентрациях и температуре должна быть больше:  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{MgCl}_2$ ? В растворе какой соли концентрация ионов  $\text{H}^+$  выше? Проверить свой ответ опытом, определив ориентировочно при помощи индикаторной бумаги рН растворов этих солей.

Сделать общий вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза.

*б) Влияние температуры на степень гидролиза соли*

**Выполнение работы.** Налить в пробирку  $\frac{1}{2}$  ее объема дистиллированной воды и внести в нее 2—3 микрошпателя ацетата натрия.

Написать ионное уравнение гидролиза этой соли. Какое значение должен иметь рН раствора ацетата натрия: меньше 7 или больше?



Добавить в пробирку с раствором соли одну каплю фенолфталеина. Опустить пробирку в водяную баню, нагретую до кипения.

**Запись данных опыта.** Какой вывод об изменении концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе можно сделать на основании изменения окраски фенолфталеина при нагревании? В каком направлении смещается равновесие гидролиза? Охладить пробирку в холодной воде. Происходит ли снова смещение равновесия гидролиза?

Сделать вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Указать причины этого влияния.

*в) Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли*

**Выполнение работы.** В пробирку внести 2—3 капли раствора хлорида сурьмы (III) и постепенно по каплям прибавлять воду до выпадения белого осадка хлорида оксосурьмы  $\text{SbOCl}$ . Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза из  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$  вследствие отщепления воды.

**Запись данных опыта.** Написать ионные уравнения первой и второй ступеней гидролиза хлорида сурьмы(III) и общее уравнение ее гидролиза до образования  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Написать формулу для вычисления константы гидролиза хлорида сурьмы(III) для первой ступени. Показать при помощи этой константы, как влияет разбавление на степень гидролиза этой соли. Добавлением какого реактива можно уменьшить степень гидролиза хлорида сурьмы? Проверить свое заключение опытом.

Сделать общий вывод о влиянии разведения на степень гидролиза солей. Степень гидролиза каких солей не меняется при разбавлении раствора?

*г) Влияние изменения концентрации водородных ионов на гидролиз соли*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 8—10 капель дистиллированной воды и один микрошпатель кристаллов хлорида олова (II). Раствор перемешать стеклянной палочкой. Образующийся белый осадок представляет собой основную соль олова  $\text{SnOHCl}$ . В результате какого процесса получилась эта соль?

Написать ионное уравнение соответствующей реакции. Концентрацию каких ионов в растворе следует увеличить, чтобы подавить гидролиз? Добавить этих ионов. Растворился ли осадок?

**Опыт 5. Определение константы и степени гидролиза солей измерением  $\text{pH}$  раствора \***

**Выполнение работы.** Определить константу и степень гидролиза хлорида аммония в 0,1 М и 0,001 М растворах и на основании полученных данных сделать вывод об их зависимости от кон-

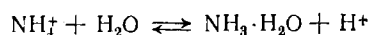
\* Метод применим для солей, имеющих невысокую степень гидролиза ( $h \ll 10\%$ ).

центрации. (Вместо хлорида аммония можно взять любую соль, подвергающуюся гидролизу.)

Получить у лаборанта 0,1 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и определить в нем рН одним из методов, описанных в работе № 16, по указанию преподавателя. Затем приготовить 0,001 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Для этого пипетку на 10 мл ополоснуть полученным у лаборанта 0,1 М раствором, после чего отмерить ею 10 мл этого раствора и внести в колбу вместимостью 1 л. Довести объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой, закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать раствор, переворачивая колбу несколько раз вверх дном. (При отсутствии мерной колбы на 1 л можно приготовить 0,001 М раствор двойным разбавлением: сначала отмеренные 10 мл полученного 0,1 М раствора разбавить в 10 раз в мерной колбе вместимостью 100 мл; затем пипетку на 10 мл сполоснуть вновь полученным раствором, отмерить ею 10 мл и вновь разбавить в другой колбе вместимостью 100 мл.) Определить рН приготовленного 0,001 М раствора хлорида аммония тем же методом, каким было сделано первое определение.

**Запись данных опыта.** Записать значения рН, экспериментально найденные в 0,1 М и в 0,001 М растворах хлорида аммония.

Вычислить константы гидролиза соли  $K_{\text{гидр}}$  по найденным значениям рН, исходя из следующих соображений. В соответствии с уравнением гидролиза  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



константа гидролиза равна

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Из уравнения гидролиза видно, что  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+]$ . Вследствие практически полной диссоциации солей в растворе при небольших значениях степени гидролиза равновесная концентрация  $\text{NH}_4^+$ -иона мало отличается от начальной, т. е. можно принять, что  $[\text{NH}_4^+]_{\text{равн}} = c_{\text{соли}}$ . Тогда получаем расчетную формулу:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{соли}}}$$

$c_{\text{соли}}$  в растворах известна (0,1 М и 0,001 М), а концентрацию  $\text{H}^+$ -ионов вычислить для каждого случая по найденным экспериментально значениям рН.

Степень гидролиза  $h$  связана с константой гидролиза соли следующим уравнением:

$$K_{\text{гидр}} = c_{\text{соли}} h^2$$

откуда

$$h = \sqrt{K_{\text{гидр}}/c_{\text{соли}}}$$

Вычислить по этой формуле степень гидролиза  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в обоих исследованных растворах.

Сравнить экспериментальные значения  $K_{\text{гидр}}$  и  $h$  в 0,1 М и 0,001 М растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с вычисленными. Сделать вывод о влиянии концентрации соли (разбавления раствора) на константу и степень гидролиза солей при неизменной температуре. Будет ли изменяться  $K_{\text{гидр}}$  при повышении температуры? Почему?

## ГЛАВА 9

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие из указанных ниже реакций относятся к окислительно-восстановительным:

- а)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
- б)  $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- в)  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- г)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = \text{CO}_2 + 2\text{FeO}$
- д)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- е)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
- ж)  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SiO}_2 + \text{C} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$

Ответ мотивировать и указать в окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель.

2. Окисление или восстановление происходит при переходах:

а)  $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ ; в)  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ ; г)  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ ; д)  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$ ; е)  $2\text{I}_2 \rightarrow \text{I}_2$

3. Увеличивается или уменьшается в окислительно-восстановительном процессе степень окисления окислителя? Восстановителя? Привести пример.

4. Какие из указанных ниже веществ могут проявлять: только окислительные свойства; только восстановительные свойства; как окислительные, так и восстановительные свойства?

- а)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KI}$ ; б)  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ; в)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PH}_3$

5. Привести примеры соединений азота, хлора и марганца, которые могут проявлять: только окислительные свойства; только восстановительные свойства. Написать их формулы.

6. Подобрать коэффициенты в уравнениях реакций диспропорционирования

- а)  $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$
- в)  $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO} + \text{KCl}$
- г)  $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KCl}$
- д)  $\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- е)  $\text{Se} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SeO}_3 + \text{K}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$
- ж)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

7. Указать окислитель и восстановитель и подобрать коэффициенты в уравнениях реакций внутримолекулярного окисления—восстановления:

- а)  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$
- в)  $\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{O}_2$
- г)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- д)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

8. Подобрать коэффициенты в уравнениях, в которых окислитель или восстановитель одновременно является реакционной средой:

- а)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- в)  $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- г)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \text{ (конц.)} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- д)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \text{ (конц.)} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

9. Указать, окислителем или восстановителем являются пероксиды в приведенных ниже схемах реакций? Закончить уравнения и подобрать коэффициенты:

- а)  $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- б)  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$
- в)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftarrow \text{I}_2 + \dots$
- г)  $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \dots$
- д)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$

10. Закончить уравнения и подобрать коэффициенты в реакциях восстановления веществ органическими восстановителями:

- а)  $\text{CuO} + \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \dots$
- б)  $\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \dots$
- в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \dots$
- г)  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_5\text{COOH} + \dots$

11. Вычислить эквиваленты окислителя и восстановителя в реакциях, протекающих по схемам:

- а)  $\text{PbO}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
- в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- г)  $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow \text{VOCl}_2 + \text{I}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

12. Подобрать коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях:

- а)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$
- б)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- в)  $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- г)  $\text{KMnO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- д)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- е)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ж)  $\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{KCl}$
- з)  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- и)  $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

- к)  $\text{Bi} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 л)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 м)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{COOH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 н)  $\text{V}_2\text{S}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} + \text{S} + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

13. Закончить уравнения и подобрать коэффициенты для окислительно-восстановительных реакций:

- а)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  
 б)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  
 в)  $\text{Al} + \text{HNO}_3$  (разб.) =  
 г)  $\text{KMnO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  =  
 д)  $\text{KMnO}_4 + \text{Zn} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \dots$   
 е)  $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} =$   
 ж)  $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Hg} + \dots$   
 з)  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$   
 и)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$   
 к)  $\text{FeCl}_2 + \text{KClO}_3 + \text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \dots$   
 л)  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$   
 м)  $\text{KClO}_4 + \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KCl} + \text{TiOSO}_4 + \dots$   
 н)  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + \dots$   
 о)  $\text{KNO}_3 + \text{Zn} + \text{KOH} = \text{NH}_3 + \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \dots$   
 п)  $\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{NaOH} = \text{Bi} + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \dots$   
 р)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$   
 с)  $\text{NiS} + \text{HNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \dots$   
 т)  $\text{ReO}_2 + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ReO}_5 + \dots$   
 у)  $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$  (конц.) =  $\text{Cl}_2 + \dots$

14. Сколько граммов кристаллического  $\text{KMnO}_4$  следует взять для приготовления 1 л 0,02 н. раствора перманганата калия, предназначенного для окислительно-восстановительного титрования в кислой среде? Ион  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается при этом до  $\text{Mn}^{2+}$ -иона.

Ответ: 0,63 г.

15. На титрование 20 мл раствора, содержащего сульфат железа (II), пошло 16 мл 0,5 н. раствора перманганата калия. Вычислить нормальность и титр раствора сульфата железа.

Ответ:  $N = 0,4$  н.;  $T = 0,0608$  г/мл.

16. 0,70 г железной проволоки растворили в серной кислоте без доступа воздуха [во избежание окисления железа (II) до железа (III)] в колбе вместимостью 100 мл. На титрование 15 мл полученного раствора потребовалось 14,91 мл 0,1 н. раствора перманганата калия. Сколько железа содержится в проволоке (в %)?

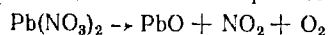
Ответ: 99,15%.

### Примерный билет программированного контроля.

1. Какое вещество может в окислительно-восстановительных реакциях являться как окислителем, так и восстановителем?

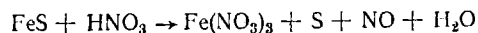
- 1)  $\text{KMnO}_4$ ; 2)  $\text{KCl}$ ; 3)  $\text{MnO}_2$ ; 4)  $\text{H}_2\text{S}$ ; 5)  $\text{KClO}_4$ .

2. Атомы какого элемента окислялись в реакции:



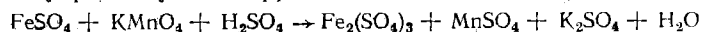
- 1) свинца; 2) азота; 3) кислорода; 4) свинца и азота; 5) азота и кислорода.

3. Сколько молей азотной кислоты участвуют в качестве окислителя в реакции:



1) 1; 2) 3; 3) 5; 4) 10; 5) 15.

4. Чему равна сумма коэффициентов в левой части уравнения реакции:



1) 10; 2) 13; 3) 18; 4) 20; 5) 26.

5. Какую часть моля составляет эквивалент окислителя в данной реакции (см. вопрос 4)?

1) 1 моль; 2)  $\frac{1}{3}$  моль; 3)  $\frac{1}{7}$  моль; 4)  $\frac{1}{4}$  моль; 5)  $\frac{1}{5}$  моль.

### РАБОТА № 18. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

**Приборы и реактивы.** Прибор для получения сероводорода. Стакан. Тигель № 1. Фарфоровая чашечка ( $d = 3 - 4$  см). Железная полоска. Цинк (гранулированный; порошок). Натрий. Церий или мишметалл. Двооксид марганца. Под кристаллический. Магний лента. Пероксид бария. Сульфат натрия. Сульфит натрия. Крахмала; фенолфталеина; щавелевой кислоты (0,5 н.); серной кислоты (2 н.; 4 н.; плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>); хлороводородной кислоты (2 н.; плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); азотной кислоты (0,2 н.; 2 н.); уксусной кислоты (2 н.); гидроксида натрия или калия (2 н.); аммиака (2 н.; 25%); сульфата марганца (0,5 н.); сульфата меди (0,5 н.); сульфита натрия (0,5 н.); хлорида олова (II) (0,5 н.); дихромата калия (0,5 н.); перманганата калия (0,5 н.); нитрата ртути (II) (0,5 н.); нитрата серебра (0,1 н.); формальдегида (10% -ный); пероксида водорода (3% -ный); подида калия (0,5 н.); сульфата цинка (0,5 н.); хлорида железа (III) (0,5 н.); гексацианоферрата (III) калия (0,5 н.); соли титана (IV) (0,5 н.); сульфида натрия или аммония (0,5 н.); гидроксида натрия (2 н.).

#### Опыт 1. Восстановительные свойства металлов — простых веществ *s*-, *d*- и *f*-элементов \*

**Выполнение работы.** В небольшую фарфоровую чашечку внести 3—5 мл дистиллированной воды. Взять у лаборанта на фильтровальную бумагу кусочек металлического натрия, промокнуть его и бросить в чашечку с водой. Какой газ выделяется? Добавить 1—2 капли фенолфталеина. Почему окрасился раствор?

Повторить опыт, взяв вместо натрия кусочек церия или мишметалла (смесь редкоземельных элементов). Если реакция будет идти медленно, добавить несколько капель 4 н. раствора серной кислоты. Помутнение раствора без кислоты происходит вследствие малой растворимости оксида и гидроксида церия в воде, которые растворяются в серной кислоте.

В две пробирки внести по 10—12 капель растворов: в первую — сульфата меди (II), во вторую — сульфата цинка. В обе пробирки опустить по железной полоске. Почему в растворе сульфата меди

\* Небольшое число *p*-элементов в свободном состоянии также проявляют лишь восстановительные свойства, вследствие чего причисляются к металлам.

через 2—3 мин на поверхности железа появился красный налет? Добавить в эту пробирку 2—3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Интенсивное посинение раствора указывает на появление в растворе  $Fe^{2+}$ -ионов. Добавить  $K_3[Fe(CN)_6]$  во вторую пробирку. Происходит ли взаимодействие железа с сульфатом цинка?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций взаимодействия натрия и церия с водой и взаимодействия железа с сульфатом меди.

Окислительные или восстановительные свойства проявляли натрий, церий и железо в этих реакциях? Почему железо не вытесняет цинк из его соли?

*s*-, *p*-, *d*- или *f*-элементами являются натрий, церий и железо? Написать электронные формулы и объяснить, почему в свободном состоянии они не могут быть окислителями?

## **Опыт 2. Окислительные и восстановительные свойства простых веществ *p*-элементов \***

### *а) Окислительные и восстановительные свойства молекулярных галогенов*

**Выполнение работы.** Внести в две пробирки по 3—4 капли йодной воды. В первую пробирку добавить несколько капель хлорной воды, во вторую — сероводородной воды. Что происходит с окраской растворов в обеих пробирках?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что в первом случае образуются хлороводородная и иодноватая  $HIО_3$  кислоты; во втором случае помутнение раствора вызвано выделением коллоидной серы, являющейся одним из продуктов реакции.

Окислителем или восстановителем являются в этих реакциях иод и хлор? Какую отрицательную степень окисления проявляют галогены в своих соединениях? Какую высшую положительную степень окисления?

### *б) Окислительные и восстановительные свойства серы*

**Выполнение работы.** (Опыт проводится в вытяжном шкафу.) Внести в тигелек по 4—5 микрошпателей порошкообразных цинка и серы и прокалить на пламени горелки до спекания порошков. Охладить тигель, высыпать содержимое на фильтровальную бумагу и выбрать кусочек образовавшегося при нагревании сульфида цинка. Положить его в пробирку и добавить 2 н. раствор хлороводородной кислоты. По запаху определить, какой газ выделяется?

\* Исключение представляют благородные газы, *p*-элементы группы IIIA периодической системы, не проявляющие в свободном состоянии окислительных свойств, а также кислород и фтор, не проявляющие восстановительных свойств.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции взаимодействия серы с цинком. Какова степень окисления серы в полученном соединении? Известно, что сера горит на воздухе с образованием диоксида серы. Какова степень окисления серы в  $\text{SO}_2$ ? Окислительные или восстановительные свойства проявляет свободная сера в каждом случае? Обратит внимание на окислительно-восстановительную двойственность  $p$ -элементов в виде простых веществ.

### **Опыт 3. Восстановительные свойства атомов- $p$ -элементов в отрицательной степени окисления**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 2—3 капли бромной воды. В первую пробирку добавить несколько капель сероводородной воды, во вторую — 25%-ного раствора аммиака. Что происходит с окраской растворов?

Написать уравнения реакций, учитывая, что одним из продуктов взаимодействия брома с сероводородом является сера, а во втором случае из аммиака образуется азот. Какие свойства в протекающих окислительно-восстановительных реакциях проявляли сера (—II) и азот (—III)?

В третью пробирку внести 2—3 капли иодида калия и добавить хлорной воды. Какое вещество окрасило раствор в коричневый цвет? Написать уравнение реакции. Чем являлись ионы  $\text{I}^-$  в данном окислительно-восстановительном процессе?

Написать электронные формулы атомов иода, серы и азота в отрицательных степенях окисления. Могут ли они являться окислителями в химических реакциях?

### **Опыт 4. Окислительные свойства атомов элементов в высшей степени окисления**

**Выполнение работы.** Написать электронные формулы атомов в высшей степени окисления для элементов: серы, хрома, висмута и титана. На основании электронных конфигураций решить вопрос, могут ли они являться в химических реакциях окислителями? Восстановителями? Для проверки своего заключения провести следующие опыты.

В четыре пробирки внести по 3—4 капли сероводородной воды. В первую пробирку прибавить 2—3 капли концентрированной серной кислоты (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ). Помутнение раствора обусловлено образованием серы в результате взаимодействия  $\text{S}^{-II}$  и  $\text{S}^{+VI}$ . Какие свойства проявляла сера в каждой из этих степеней окисления? Написать уравнение реакции.

Во вторую пробирку добавить 3—4 капли хлороводородной кислоты (2 н.). Почему не выпадает осадок? Добавить в эту пробирку 1—2 капли раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до появления зеленой окраски, характерной для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Почему помут-



нел раствор? Написать уравнение реакции и указать восстановитель и окислитель.

В третью пробирку внести по 2—3 капли растворов сульфата марганца (II) и 2 н. азотной кислоты и один микрошпатель висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ . Появление фиолетовой окраски раствора указывает на окисление  $\text{Mn}^{2+}$ -иона висмутатом натрия в перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$ . Написать уравнение реакции, учитывая, что продуктами окислительно-восстановительного процесса являются марганцовая кислота и нитрат висмута (III).

В четвертую пробирку внести 4—5 капель раствора оксосульфата титана (IV), 2—3 капли 4 н. серной кислоты и кусочек цинка. Появление фиолетовой окраски указывает на восстановление титана (IV) до титана (III). Написать уравнение реакции и указать переход электронов.

Подтвердились ли сделанные выше предположения проведенными опытами?

#### **Опыт 5. Окислительные и восстановительные свойства атомов р- и d-элементов в промежуточных степенях окисления**

##### *а) Соединения серы (+IV)*

*в окислительно-восстановительных реакциях*

**Выполнение работы.** В первую пробирку с раствором дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и во вторую с раствором сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  внести по несколько капель 2 н. серной кислоты и по 2—3 микрошпателя сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Как изменилась окраска в первой пробирке? Почему помутнел раствор во второй пробирке? Окислителем или восстановителем может являться в химических реакциях  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?  $\text{Na}_2\text{S}$ ? Окислительные или восстановительные свойства проявляет  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ? Написать уравнения проведенных реакций.

##### *б) Окислительные и восстановительные свойства соединений олова (II)*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку по 2—3 капли растворов хлорида железа (III) и гексацианоферрата (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Отметить окраску раствора и добавить к нему несколько капель раствора хлорида олова (II). Окрашивание раствора в интенсивно синий цвет обусловлено появлением ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , образующих с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  синий осадок. Хлорид олова (II) при этом переходит в хлорид олова (IV).

В другую пробирку внести 5—6 капель хлорида олова (II) и кусочек цинка, наблюдать на поверхности цинка образование блестящих кристалликов олова.

Написать уравнения реакций взаимодействия хлорида олова (II) с хлоридом железа (III) и с цинком. Окислителем или восстановителем является ион  $\text{Sn}^{2+}$  в этих реакциях?

### **Опыт 6. Изменение окислительно-восстановительных свойств атомов элементов с изменением степени их окисления**

**Выполнение работы.** Провести исследование на примере соединений серы.

В три пробирки внести по 3 капли раствора перманганата калия и 2 н. раствора уксусной кислоты (для создания в растворе кислой среды). В одну пробирку прибавить 3 капли свежеприготовленной сероводородной воды, во вторую — несколько кристалликов сульфита натрия, в третью — 3 капли концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>).

Отметить, в каких пробирках произошло обесцвечивание раствора перманганата калия. Написать уравнения реакций, учитывая, что перманганат калия переходит в кислой среде в соль марганца (II). Окислительные или восстановительные свойства проявляли соединения серы в проведенных реакциях? Почему не обесцветился перманганат калия в одной из пробирок?

Исследовать, взаимодействуют ли H<sub>2</sub>S и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с иодидом калия. Для этого взять в две пробирки по 3 капли иодида калия. В одну пробирку прибавить 2—3 капли концентрированной серной кислоты, в другую — столько же сероводородной воды.

Чтобы доказать, что пожелтение раствора вызвано появлением иода, прибавить к нему 2—3 капли свежеприготовленного раствора крахмала и наблюдать посинение последнего. Написать уравнение реакции.

Почему не выделялся иод в одной из пробирок?

Для окончательного суждения о проявлении восстановительных или окислительных свойств серы в различных степенях окисления провести следующий опыт. Поместить в пробирку микрошпатель кристаллов сульфита натрия, прибавить 5—6 капель 2 н. раствора серной кислоты и после полного растворения кристаллов пропустить через прозрачный раствор струю сероводорода до выпадения серы (опыт проводить в вытяжном шкафу). Написать уравнение взаимодействия сернистого газа, образовавшегося при растворении сульфита натрия в серной кислоте, с сероводородом.

Написать все уравнения реакций. Сделать общий вывод о изменении окислительно-восстановительных свойств серы с изменением ее степени окисления.

### **Опыт 7. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)**

#### *а) Реакция диспропорционирования сульфита натрия*

**Выполнение работы.** В две пробирки поместить по 2—3 кристаллика сульфита натрия. Одну пробирку оставить в качестве контрольной. Вторую закрепить в штативе и нагревать в течение 5—6 мин. Дать пробирке остыть. В обе пробирки внести по 5—6 капель дистиллированной воды, размешать стеклянными палочками

до растворения солей, находящихся в пробирках. Добавить в каждую пробирку по 2—3 капли раствора сульфата меди (II). Отметить окраску осадков в обеих пробирках.

**Запись данных опыта.** Как объяснить различные окраски? Черный осадок, полученный во второй пробирке, представляет собой сульфид меди. Какой продукт прокаливания сульфита натрия дал с сульфатом меди этот осадок?

Написать уравнение реакции разложения сульфита натрия, учитывая, что вторым продуктом прокаливания является сульфат натрия. Как изменялась степень окисления серы в данной реакции? Для каких степеней окисления серы возможны реакции диспропорционирования?

#### *б) Реакция диспропорционирования брома*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 5—7 капель бромной воды и добавить к ней по каплям 2 н. раствор щелочи до обесцвечивания раствора.

Написать уравнение реакции взаимодействия брома со щелочью, учитывая, что при этом получаются соли бромоводородной и бромноватистой  $\text{HBrO}$  кислот. Указать, как изменяется степень окисления брома. Какие реакции называются реакциями диспропорционирования?

### **Опыт 8. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции**

#### *а) Разложение нитрата меди*

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку несколько кристалликов нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Закрепить пробирку в штативе и осторожно нагреть маленьким пламенем горелки.

Наблюдать изменение цвета взятой соли и выделение газов.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции разложения нитрата меди, учитывая, что продуктами реакции являются оксид меди, диоксид азота и кислород. Указать окислитель и восстановитель в молекуле нитрата меди. Составить схему перехода электронов.

#### *б) Разложение дихромата аммония*

**Выполнение работы.** В фарфоровую чашечку поместить горкой несколько микрошпателей кристаллического дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В вершину горки вставить маленький кусочек ленты магния и зажечь ее. Через несколько секунд наблюдать бурное разложение соли.

Написать уравнение реакции, учитывая, что зеленые окатыши представляют собой оксид хрома (III). Кроме него образуются азот и пары воды. Атомы какого элемента являлись окислителями? Восстановителями? Как изменялась их степень окисления?

## Опыт 9. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов

### а) Влияние рН среды на характер восстановления перманганата калия

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3—4 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавить 2—3 капли 2 н. раствора серной кислоты, во вторую — столько же воды, в третью — такое же количество раствора щелочи. Во все три пробирки внести по два микрошпателя кристаллического нитрита калия и перемешать растворы до полного растворения кристаллов. Через 3—4 мин отметить изменение окраски раствора во всех трех случаях.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом калия в кислой, нейтральной и щелочной средах. Учесть, что соединения марганца в различных степенях его окисления имеют характерные окраски: ион  $MnO_4^-$  имеет фиолетовую окраску, ион  $MnO_4^{2-}$  — зеленую, ион  $Mn^{2+}$  — слабо-розовую, а при малой концентрации практически бесцветен. Диоксид марганца и его гидроксид являются трудно-растворимыми веществами бурого цвета. В кислой среде могут выделяться газообразные оксиды азота, которые являются продуктами побочно протекающей реакции взаимодействия нитрита калия с серной кислотой.

До какой степени окисления восстанавливается перманганат калия в растворах, имеющих  $pH > 7$ ,  $pH = 7$ ,  $pH < 7$ ? Сколько окислительных эквивалентов содержится в 1 моль  $KMnO_4$  в каждом из этих случаев?

### б) Влияние рН среды на смещение равновесия в реакциях диспропорционирования

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку небольшой кристаллик иода и 8—10 капель 2 н. раствора щелочи. Перемешать содержимое пробирки до полного растворения иода. К образовавшемуся бесцветному раствору прибавить 10—14 капель 2 н. раствора серной кислоты до появления бурой окраски раствора. Пользуясь раствором крахмала, доказать, что бурая окраска вызвана обратным процессом образования свободного иода.

**Запись данных опыта.** При растворении иода в растворе щелочи получаются соли иодистоводородной и иодноватистой  $HIО$  кислот. Написать сокращенное ионное уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции и объяснить появление свободного иода при подкислении раствора.

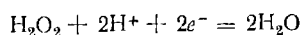
## Опыт 10. Окислительные и восстановительные свойства пероксидов

### а) Диспропорционирование пероксида водорода

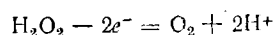
**Выполнение работы.** В пробирку с несколькими каплями пероксида водорода прибавить 2 н. раствор серной кислоты. Какой газ выделяется?

Составить схему реакции диспропорционирования пероксида водорода с образованием кислорода и воды. Подобрать коэффициенты методом полуреакций:

для реакции восстановления пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$  — окислитель):



для реакции окисления пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$  — восстановитель):



### б) Взаимодействие пероксида водорода с иодидом калия

**Выполнение работы.** К раствору иодида калия, подкисленному серной кислотой, прибавить 1—2 капли раствора пероксида водорода. Для какого вещества характерна появившаяся окраска раствора?

Написать уравнение реакции. Окислителем или восстановителем являлся в ней пероксид водорода?

### в) Взаимодействие пероксида водорода с оксидом ртути (II)

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 3—4 капли раствора нитрата ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить столько же 2 н. раствора щелочи до выпадения осадка оксида ртути (II). Отметить цвет осадка. Добавить 4—5 капель раствора пероксида водорода и наблюдать изменение цвета осадка вследствие образования взвешенных частиц металлической ртути. Какой газ выделяется?

Написать уравнение реакции. Окислителем или восстановителем является пероксид водорода в данной реакции?

### г) Взаимодействие пероксида бария с перманганатом калия

**Выполнение работы.** В пробирку с несколькими каплями перманганата калия внести 1—2 микрошпателя пероксида бария  $\text{BaO}_2$ . Как изменился цвет раствора? Какой выделяется газ?

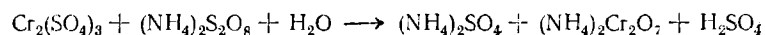
Написать уравнение реакции, учитывая, что выделяющиеся коричневые хлопья представляют собой диоксид марганца. Окислительные или восстановительные свойства проявляет в данной реакции пероксид бария?

Написать графические формулы диоксида марганца и пероксида бария.

д) *Взаимодействие пероксодисульфата калия с сульфатом хрома (III)*

**Выполнение работы.** Пробирку с растворами соли хрома (III) (3—4 капли), серной кислоты (2—3 капли) и нитрата серебра (1—2 капли в качестве катализатора) нагреть на маленьком пламени горелки. В горячий раствор внести 2—3 кристаллика пероксодисульфата калия  $K_2S_2O_8$  или аммония и снова нагреть смесь до изменения окраски.

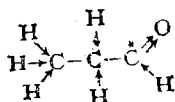
**Запись данных опыта.** Написать графическую формулу пероксодисульфата аммония, расставить коэффициенты в уравнении реакции и указать окислитель и восстановитель:



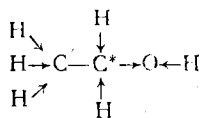
**Опыт 11. Органические вещества в окислительно-восстановительных реакциях**

Многие органические вещества находят применение в окислительно-восстановительных процессах в качестве восстановителей. При этом изменяют степень окисления (являются собственно восстановителями) не все атомы углерода, входящие в молекулу, а лишь те, которые входят в функциональную группу или имеют с ней непосредственную химическую связь.

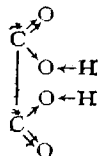
Подбор коэффициентов в уравнениях этих реакций проводят методом электронного баланса. Условную степень окисления атома углерода-восстановителя вычисляют исходя из того, что электронные пары оттягиваются к атому более электроотрицательного элемента, а электроотрицательность (ЭО) углерода, водорода и кислорода находится в последовательности: ЭО кислорода > ЭО углерода > ЭО водорода. Отсюда следует, что химическая связь между атомами углерода неполярная; в полярной связи между атомом углерода и атомом кислорода атом углерода поляризован положительно и в одинарной связи условно приобретает один положительный заряд  $C^{+I} \rightarrow 0$ , в двойной — два положительных заряда  $C^{+II} \rightleftharpoons 0$ ; в полярной связи между атомом углерода и атомом водорода атом углерода поляризован отрицательно и приобретает один отрицательный заряд  $C^{-I} \leftarrow H$ . Степень окисления атома углерода-восстановителя в соединении вычисляется как алгебраическая сумма условно приобретенных положительных и отрицательных зарядов. Например, в молекуле пропионового альдегида  $C_2H_5CHO$ , имеющего графическую формулу



собственно восстановителем является атом углерода, отмеченный звездочкой. Его степень окисления равна  $0 + II - I = + I$ . В молекуле этилового спирта



степень окисления атома углерода-восстановителя равна  $-I$ . В молекуле щавелевой кислоты, имеющей графическую формулу



оба атома углерода являются восстановителями, степень окисления каждого равна  $+III$ .

Аналогично проводят подбор коэффициентов в уравнениях реакций, где органическое вещество является окислителем.

*а) Восстановление дихромата калия спиртом*

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (5—6 капель) внести 2—3 капли концентрированной серной кислоты плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$  и 4—5 капель этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Отметить изменение цвета раствора и появление специфического «яблочного» запаха, присущего уксусному альдегиду (ацетальдегид)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

Написать уравнение реакции, учитывая, что хром (VI) перешел в хром (III).

*б) Восстановление аммиачного раствора нитрата серебра формальдегидом*

**Выполнение работы.** Нагреть в маленьком стакане 25—50 мл воды до кипения. Внести в пробирку 4—5 капель раствора нитрата серебра и прибавить 3—5 капель 2 н. раствора аммиака, встряхивая пробирку после прибавления каждой капли до растворения выпавшего осадка  $\text{Ag}_2\text{O}$  (избытка  $\text{NH}_3$  избегать!). К полученному прозрачному раствору прибавить 10 %-ного раствора формальдегида (альдегид муравьиной кислоты  $\text{HCHO}$ ) в объеме, равном суммарному объему нитрата серебра и раствора аммиака, находящихся в пробирке. Перемешать раствор и поставить пробирку в стакан с горячей водой. Через 2—3 мин вынуть пробирку из стакана, вылить из нее раствор и ополоснуть водой из промывалки. Отметить на внутренних стенках пробирки, соприкасавшихся с раствором, образование серебряного зеркала.

Написать уравнение реакции, считая, что формальдегид, взаимодействуя с оксидом серебра, окисляется с образованием муравьиной кислоты НСООН.

в) *Восстановление перманганата калия щавелевой кислотой*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку по 5—6 капель раствора щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Подогреть раствор до 70—80 °С, опустив пробирку на 4—5 мин в стакан с горячей водой. Вынуть пробирку и прибавить несколько капель раствора перманганата калия, встряхивая раствор после добавления каждой капли. Наблюдать обесцвечивание перманганата калия, обусловленное восстановлением его до марганца (II), а также выделение диоксида углерода, до которого окисляется щавелевая кислота. Написать уравнение реакции. Сколько электронов отдает молекула щавелевой кислоты?

#### **РАБОТА № 19. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ**

**Приборы и реактивы.** Бюретка. Пипетка. Бюкс. Мерные колбы вместимостью 100 мл. Пипетки вместимостью 15—20 мл. Воронка. Растворы: перманганата калия (0,05 M); пероксида водорода (3%-ный); сульфата железа (II) (0,05 M); серной кислоты (2 н.; 4 н.); фосфорной ортокислоты (4 н.).

Одним из методов окислительно-восстановительного титрования является перманганатометрия. Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления восстановителей перманганатом калия. Чаще всего титрование проводят в кислой среде. Это обусловлено тем, что в кислой среде  $\text{MnO}_4^-$ -ион, окрашивающий раствор в розовый цвет, восстанавливается до бесцветного иона  $\text{Mn}^{2+}$ , что позволяет достаточно точно фиксировать точку эквивалентности титрования без применения индикаторов. Кроме того, окислительная способность перманганата в кислой среде несравненно выше и, следовательно, область применения шире, чем в нейтральной и щелочной средах.

#### **Опыт 1. Определение концентрации пероксида водорода в растворе**

**Выполнение работы.** Сухой бюкс взвесить на химикоаналитических весах с точностью до 0,0002 г и налить в него полученный у преподавателя раствор пероксида водорода, в котором требуется определить процентное содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Снова взвесить бюкс с полученным раствором с той же точностью. Взвешенный раствор перенести в мерную колбу вместимостью 100 мл при навеске раствора пероксида водорода  $\approx 3$  г. Если навеска окажется больше,



взять колбу соответственно большего объема. Переносить раствор следует осторожно, по стеклянной палочке в воронку, вставленную в мерную колбу. Ополоснуть бюкс и стеклянную палочку несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды, перемешать раствор плавными круговыми движениями колбы и долить колбу водой до метки. Закрывать колбу пробкой и несколько раз перевернуть дном вверх, избегая резких движений.

В сухой стакан налить титрованный 0,05 н. раствор перманганата калия, ополоснуть им бюретку, закрепленную в штативе, и наполнить бюретку раствором выше нулевого деления. Проверить заполнение носика бюретки, чтобы в нем не оставалось пузырьков воздуха, и установить уровень перманганата калия на нулевое деление по верхнему мениску, как это делается при титровании окрашенными растворами.

В коническую колбу для титрования пипеткой вместимостью 15—20 мл перенести раствор пероксида водорода из мерной колбы и добавить 5—10 мл 2 н. раствора серной кислоты. Провести ориентировочное титрование. Для этого в коническую колбочку с бесцветным подкисленным раствором пероксида водорода добавлять из бюретки небольшими порциями (по 0,5 мл) раствор перманганата калия. После добавления каждой порции раствор перемешивать круговыми движениями колбочки до исчезновения появляющейся вначале розовой окраски. Титрование продолжать до тех пор, пока одна капля перманганата окрасит весь раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий в течение 30 с. Отметить объем раствора перманганата, пошедший на титрование. Провести точное титрование еще три раза, прибавляя раствор перманганата в конце реакции по каплям. Расхождение между измеряемыми объемами раствора перманганата калия не должно превышать 0,05 мл. Для расчета взять среднее значение из трех последних титрований.

**Запись данных опыта и расчет.** Записать в журнал полученные экспериментальные данные:

Масса бюкса,  $m_1$ , г.

Масса бюкса с раствором пероксида водорода,  $m_2$ , г.

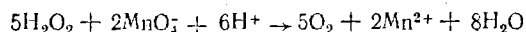
Навеска раствора пероксида водорода,  $m_3 = m_2 - m_1$ , г.

Объем мерной колбы,  $V_R$ , мл.

Объем пипетки,  $V_{H_2O_2}$ , мл.

Объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование:  $V_1$ , мл;  $V_2$ , мл;  $V_3$ , мл; средний,  $V_{KMnO_4}$ , мл.

Количественное определение пероксида водорода основано на реакции:



Вычислить по результатам титрования нормальность рабочего раствора в мерной колбе, исходя из равенства числа эквивалентов окислителя и восстановителя, вступивших в реакцию:

$$V_{KMnO_4} N_{KMnO_4} = V_{H_2O_2} N_{H_2O_2}$$

Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  отдает два электрона, следовательно, эквивалентная масса  $\text{Э}_{\text{H}_2\text{O}_2} = M/2 = 17$  г.

Найти массу (в г)  $\text{H}_2\text{O}_2$  в навеске (г. е. в объеме мерной колбы) по формуле:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{17N_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{к}}}{1000}$$

Вычислить концентрацию пероксида водорода (в %) в исследуемом растворе:

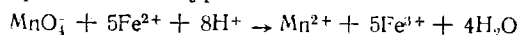
$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100}{m_{\text{р}}}$$

Полученный ответ проверить у преподавателя.

## Опыт 2. Определение железа в растворе его соли

Определение железа и его соединений основано на титровании раствора, содержащего ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , раствором перманганата калия известной концентрации.

Реакция протекает по уравнению:



Если количество железа определяется в растворе, содержащем кроме  $\text{Fe}^{2+}$ -ионов также ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , то последние предварительно восстанавливаются до железа (II). Так поступают, в частности, при анализе чугуна, стали и железных руд после растворения их в серной кислоте. Все операции приготовления рабочих растворов, содержащих  $\text{Fe}^{2+}$ -ионы, и сам процесс титрования следует проводить по возможности быстро, чтобы сократить время контакта растворов с кислородом воздуха.

**Выполнение работы.** В мерную колбу вместимостью 100—200 мл получить у преподавателя точно отмеренный объем исследуемого раствора сульфата железа (II). Добавить в колбу 10 мл 4 н. раствора серной кислоты и до половины колбы дистиллированной воды. Целесообразно также прибавить 5—10 мл раствора фосфорной кислоты. Последняя с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , образующимися в процессе титрования, дает бесцветное комплексное соединение, благодаря чему в конце титрования окраска переходит из бесцветной в розовую. При отсутствии фосфорной кислоты окраска раствора в конечной точке титрования изменяется от желтой к розовой, что несколько затрудняет наблюдение розовой окраски.

Перемешать раствор круговыми движениями колбы, долить воды до метки и еще раз тщательно перемешать приготовленный рабочий раствор.

Наполнить бюретку 0,05 н. раствором перманганата калия и установить уровень раствора на нулевое деление бюретки.

Провести ориентировочное титрование рабочего раствора: взять в коническую колбочку пипеткой 10—20 мл раствора из мерной колбы и прибавлять к нему небольшими порциями раствор перманганата калия из бюретки до исчезающего в течение 30 с бледно-розового окрашивания титруемого раствора. Первые капли

раствора перманганата обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется в растворе немного  $Mn^{2+}$ -ионов, являющихся катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание перманганата до конца титрования происходит почти мгновенно. Провести три точных титрования и из сходящихся отсчетов, отличающихся не более, чем на 0,05 мл, взять среднее значение для проведения расчетов.

**Запись данных опыта и расчет.** Записать в журнал данные опыта:

Объем исследуемого раствора, полученного от преподавателя,  $V$ , мл.

Объем колбы с рабочим раствором,  $V_K$ , мл.

Объем пипетки,  $V_P$ , мл.

Объем раствора  $KMnO_4$ , пошедшего на титрование:  $V_1$ , мл;  $V_2$ , мл;  $V_3$ , мл; средний,  $V_T$ , мл.

Использовать полученные данные для проведения расчета.

Вычислить нормальную концентрацию  $FeSO_4$  в исследуемом растворе и концентрацию ионов  $Fe^{2+}$  в нем в г/л. Для этого, исходя из экспериментальных данных, вычислить объем 0,05 н. раствора перманганата калия (в мл), который необходим для окисления  $Fe^{2+}$ -ионов в объеме  $V$  раствора, полученного от преподавателя (т. е. в объеме мерной колбы):

$$V_{KMnO_4} = \frac{V_T V_K}{V_P}$$

Вычислить нормальность  $N_x$  исследуемого раствора, исходя из правила эквивалентности окислителя и восстановителя:

$$VN_x = V_{KMnO_4} N_{KMnO_4} = V_{FeSO_4} N_{FeSO_4}$$

Вычислить концентрацию ионов  $Fe^{2+}$  в исследуемом растворе в г/л. Какому количеству металлического железа соответствует содержание  $Fe^{2+}$ -ионов в объеме  $V$  мл исследуемого раствора?

## ГЛАВА 10

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1\*. Написать молекулярные и ионные уравнения возможных реакций вытеснения металлов из их солей другим металлом и указать стрелками переход электронов:

- |                      |                           |
|----------------------|---------------------------|
| а) $Zn(NO_3)_2 + Pb$ | д) $Pb(NO_3)_2 + Ag$      |
| б) $AlCl_3 + Mg$     | е) $H_2SO_4$ (разб.) + Ni |
| в) $AgNO_3 + Cu$     | ж) $HCl$ (разб.) + Cu     |
| г) $FeSO_4 + Zn$     | з) $Na_2SO_4 + Al$        |

2\*. Химически чистый цинк почти не реагирует с хлороводородной кислотой. При добавлении к указанным веществам соли никеля происходит энергичное выделение водорода. Объяснить эти явления.

3\*. Составить схемы гальванических элементов для определения стандартных электродных потенциалов электродов  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  и  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  в паре с нормальным водородным электродом. Указать переход электронов во внешней цепи.

4\*. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, в другом — анодом. Написать уравнения процессов, протекающих на никелевых электродах во время работы элементов в первом и во втором случаях.

5\*. Дать схему гальванического элемента, составленного из кобальтовой и железной пластинок, опущенных в 1 M растворы их сульфитов. Указать направление движения электронов в сети и ионов в растворе. Написать уравнения катодного и анодного процессов во время работы элемента и вычислить э. д. с. элемента.

Ответ: 1,94 В.

6\*. Вычислить э. д. с. медно-цинкового гальванического элемента, работающего при концентрациях электролитов: 1,5 M  $\text{CuSO}_4$  и 0,01 M  $\text{ZnSO}_4$ .

Ответ: 1,163 В.

7\*. Вычислить э. д. с. концентрационного гальванического элемента, составленного из двух медных электродов, один из которых опущен в 0,001 M раствор  $\text{CuSO}_4$ , другой — в 1 M раствор  $\text{CuSO}_4$ .

Ответ: 0,087 В.

8\*. Из каких полуэлементов следует составить гальванический элемент, чтобы его э. д. с. была максимальной: 1)  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$  и  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$ ; 2)  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ; 3)  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  и  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ ; 4)  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  и  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ ; 5)  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  и  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ ?

9\*. Из каких полуэлементов следует составить гальванический элемент с целью получения максимальной э. д. с.:

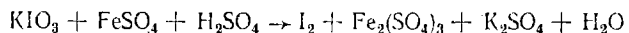
1)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  и  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ ; 2)  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ; 3)  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  и  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ ; 4)  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  и  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ; 5)  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ?

10\*. В каком случае коррозия железа при повреждении покрытия будет происходить быстрее:

а) в случае луженого железа или оцинкованного?

б) хромированного или никелированного? Ответ мотивировать.

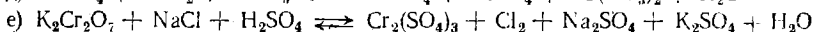
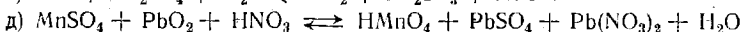
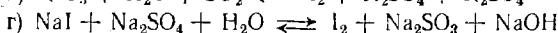
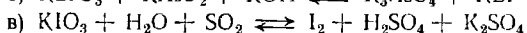
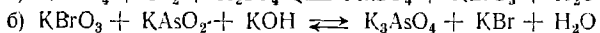
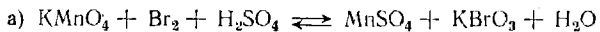
11\*. Составить уравнения полуреакций в окислительно-восстановительной системе:



Указать, в каком направлении будет протекать процесс, и вычислить э. д. с. окислительно-восстановительного гальванического элемента, работающего на основе данной реакции.

Ответ: 0,42 В.

12\*. В прямом или в обратном направлении будут протекать при стандартных условиях приведенные ниже окислительно-восстановительные реакции или система будет находиться в равновесии?



13\*. Какой из окислителей —  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{I}_2$  (первые два в кислой среде) — будет окислять  $\text{Cl}^-$ -ионы?

\* Вопросы и задачи с № 1 по № 15 решаются с применением стандартных электродных потенциалов, значения которых приведены в табл. II Приложения. Если в задаче не указаны концентрации окислителя и восстановителя, считать их равными 1 моль ионов в литре.

14\*. Какой из ионов галогенов ( $\Gamma^-$ ) —  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  — может быть окислен ионом  $Fe^{3+}$  по схеме:  $Fe^{3+} + \Gamma^- \rightarrow Fe^{2+} + \Gamma_2$ ?

15\*. Найти среди нижеприведенных окислительно-восстановительных пар восстановитель, способный восстановить железо (III) до железа (II):

- а)  $IO_3^-/I_2$ ; б)  $PbO_2/Pb^{2+}$ ; в)  $Co^{3+}/Co^{2+}$ ; г)  $Br_2/2Br^-$ ; д)  $I_2/2I^-$ .

16. Написать уравнения реакций катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе водных растворов указанных ниже веществ с графитовыми электродами:

- а) хлорида никеля; б) нитрата кальция; в) гидроксида натрия; г) сульфата железа (II); д) серной кислоты; е) нитрата серебра.

17. Какие продукты будут выделяться на катоде и аноде в первую очередь при электролизе водных растворов при угольных электродах, если в электролизере находится смесь следующих солей:

- а)  $CuSO_4$  и  $KCl$ ; б)  $NiSO_4$  и  $NaCl$ ; в)  $FeCl_3$  и  $Na_2SO_4$ ; г)  $SnCl_2$  и  $KI$ ?

18. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе раствора: а) сульфата никеля с никелевыми электродами; б) нитрата серебра с серебряными электродами; в) хлорида меди с медными электродами.

19. Ток проходит последовательно через растворы сульфата меди и хлорида олова (II). За некоторый промежуток времени в первом растворе выделилось 3,176 г. меди. Определить массу выделившегося олова и теоретический объем образовавшегося хлора при нормальных условиях.

Ответ: 5,93 г олова; 1,12 л хлора.

20. Ток силой в 1,5 А проходит последовательно через растворы сульфата железа (II) и хлорида железа (III) в течение 1 ч. Определить массу железа, выделившегося в каждой ванне.

Ответ: 1,56 г и 1,04 г.

21. При прохождении тока силой 5 А через раствор электролита за 2 ч 2 мин 2 с выделилось 12,4 г металла. Определить его эквивалентную массу и электрохимический эквивалент.

Ответ: 32,7 г; 0,00034 г.

22. В течение какого времени следует пропускать через раствор электролита электрический ток силой 5 А, чтобы выделить химический эквивалент любого металла? Электрохимический эквивалент любого металла?

Ответ: 5 ч 22 мин; 0,2 с.

23. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за 1 ч выделяет 0,55 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу этого металла.

Ответ: 0,00031 г; 29,43 г.

24. Проходя через раствор электролита, ток силой 2 А за 44 мин выделяет 2,3 г металла. Определить эквивалентную массу и электрохимический эквивалент этого металла.

Ответ: 56,16 г; 0,0006 г.

25. Вычислить электрохимический эквивалент железа в следующих соединениях:

- а)  $FeSO_4$ ; б)  $Fe_2(SO_4)_3$ .

Ответ: а) 0,0003 г; б) 0,0002 г.

### Примерный билет программированного контроля

1. Пользуясь стандартными электродными потенциалами металлов, указать правильное значение э. д. с. гальванического элемента с электродами  $Fe^{2+}/Fe$  и  $Ni^{2+}/Ni$ :

- 1)  $-0,19$ ; 2)  $+0,19$ ; 3)  $-0,69$ ; 4)  $+0,69$ ; 5)  $-0,47$ .

2. Возможен ли при стандартных условиях данный окислительно-восстановительный процесс? Если возможен, то в каком направлении?



- 1) Возможен в прямом направлении; 2) возможен в обратном направлении; 3) процесс невозможен.

3. Какие из нижеприведенных окислителей способны окислить железо (II) до железа (III)?

1)  $\text{KMnO}_4$  в нейтральной среде; 2)  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде; 3)  $\text{Br}_2$ , восстанавливаясь до  $\text{Br}^-$ -ионов; 4)  $\text{Cl}_2$ , восстанавливаясь до  $\text{Cl}^-$ -ионов; 5)  $\text{I}_2$ , восстанавливаясь до  $\text{I}^-$ -ионов.

4. Что будет практически выделяться на катоде при электролизе водного раствора смеси солей  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{NaBr}$ :

1)  $\text{Na}$ ; 2)  $\text{H}_2$ ; 3)  $\text{Cl}_2$ ; 4)  $\text{Cr}$ ; 5)  $\text{O}_2$ .

5. Что практически будет окисляться на аноде при электролизе водного раствора  $\text{NiCl}_2$  с никелевым анодом:

1)  $\text{Cl}^-$ ; 2)  $\text{Ni}^{2+}$ ; 3)  $\text{Ni}$ ; 4)  $\text{H}_2\text{O}$ .

## РАБОТА № 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

**Приборы и реактивы.** Гальванометр. рН-метр — милливольтметр. Подставка к прибору для гальванического элемента. Электролитный мостик. Батарейка от карманного электрического фонаря. Стаканы вместимостью 50 мл. Электрический провод. Медная, железная и платиновая проволоки. Цинк (пластинка и гранулированный х. ч.). Медь (кусочки). Олово (гранулированное). Свинец (пластинка). Наждачная бумага. Фенолфталеин. Растворы: иодная вода; сульфата цинка (1 М; 0,01 М); сульфата меди (1 М); хлорида калия (1 н. насыщенный); серной кислоты (2 н.; 3,5 М); сульфата калия (1 н.); сульфата хрома (III) (0,5 М); дихромата калия (0,5 М); гексацианоферрата (III) калия (0,5 н.); смеси солей  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$  (по 1 моль каждой соли в 1 л раствора); смеси солей  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  (по 1 моль каждой соли в 1 л раствора).

### Опыт 1. Составление гальванических элементов

#### а) Составление медно-цинкового элемента

**Выполнение работы.** Один из микро стаканчиков 1 (рис. 37) заполнить доверху 1 М раствором сульфата цинка (точнее раствором, в котором активность ионов металла равна единице), другой — 1 М раствором сульфата меди. Оба стаканчика поставить в углубления подставки 2. Соединить стаканчики электролитным мостиком 3, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром. Опустить в раствор сульфата цинка узкую цинковую пластинку, а в раствор сульфата меди — медную. Соединить электрическим проводом опущенные пластинки с гальванометром 4. Наблюдать отклонение стрелки гальванометра, указывающее на возникновение электрического тока вследствие разных значений электродных потенциалов цинка  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$  и меди  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ .

**Запись данных опыта.** Изобразить двойной электрический слой на границе раздела металл — раствор его соли на цинковом и медном электродах. Чем они отличаются качественно?

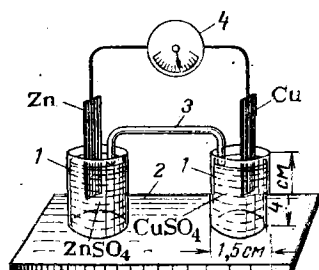


Рис. 37. Гальванический элемент

1 — микро стаканчики; 2 — подставка; 3 — электролитный мостик; 4 — гальванометр.

Написать уравнения химических реакций, протекающих на электродах гальванического элемента, и суммарное уравнение химической реакции, в результате которой возникает электрический ток в данном элементе. В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи? Выписать из табл. 11 Приложения числовые значения стандартных электродных потенциалов меди и цинка и вычислить э. д. с. медно-цинкового элемента. Какие ионы и в каком направлении перемещаются в растворе?

б) Составление концентрационного гальванического элемента

**Выполнение работы.** Наполнить стаканчики 1 (см. рис. 37) растворами сульфата цинка разной концентрации: первый стаканчик — 1 М  $ZnSO_4$ , второй — 0,01 М  $ZnSO_4$ . Соединить стаканчики электrolитным мостиком 3. Опустить в каждый стаканчик цинковые полоски и соединить их проводом с гальванометром. Отклоняется ли стрелка гальванометра?

**Запись данных опыта.** Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов (см. Приложение, табл. 11) и уравнением Нернста, вычислить  $\phi$  каждого электрода. Написать уравнения химических процессов, протекающих на электродах. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи? Вычислить э. д. с. концентрационного гальванического элемента.

## Опыт 2. Определение электродных потенциалов металлов

Измерить непосредственно потенциал отдельного электрода нельзя. Приводимые в справочниках значения электродных потенциалов являются относительными. Они измерены относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю ( $\phi_{H^+/H_2}^0 = 0$ ). В практической работе удобнее пользоваться другими стандартными электродами сравнения, имеющими постоянное значение электродного потенциала по отношению к стандартному водородному электроду. Чаще других применяются хлорсеребряный и каломельный электроды, электродные потенциалы которых в водородной шкале равны:  $\phi_{AgCl/Ag}^0 = +0,222$  В,  $\phi_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 = +0,268$  В при заполнении электрода 1 н. раствором KCl.

Для измерения э. д. с. гальванического элемента, составленного из электрода сравнения и исследуемого электрода, удобно пользоваться потенциометрами любого типа, имеющими две шкалы измерений: одну — в единицах pH, вторую — в милливольтгах.

**Выполнение работы.** Определить стандартные электродные потенциалы меди  $\phi_{Cu^{2+}/Cu}^0$  и цинка  $\phi_{Zn^{2+}/Zn}^0$ , используя хлорсеребряный электрод.

Для определения электродного потенциала меди собрать гальванический элемент, аналогично изображенному на рис. 37, снабдив каждый стаканчик крышкой с двумя отверстиями: одно —

для закрепления электрода, другое — для электролитного мостика 3. Один стаканчик на  $\frac{2}{3}$  его объема заполнить 1M раствором  $\text{CuSO}_4$  и опустить в него медную пластинку, закрепив ее в крышке. В другой стакан налить 1 н. раствор  $\text{KCl}$  и закрепить в крышке стакана хлорсеребряный электрод, опущенный в раствор. Соединить растворы электролитным мостиком и подключить электроды проводом к милливольтметру — рН-метру. После установления стационарного положения стрелки потенциометра записать значение э. д. с. медно-серебряного элемента по показанию шкалы прибора в милливольттах.

Для определения стандартного электродного потенциала цинка провести аналогичное измерение э. д. с. гальванического элемента, составленного из цинкового и хлорсеребряного электродов. Для этого на место медного полуэлемента поместить стаканчик с 1 M раствором  $\text{ZnSO}_4$  и опустить в него цинковую пластинку. Записать показание милливольтметра.

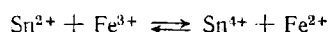
**Запись данных опыта.** Вычислить стандартные потенциалы  $\varphi^\circ$  медного и цинкового электродов по экспериментально полученным значениям э. д. с. гальванических элементов и значению потенциала хлорсеребряного электрода  $\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = +0,222$  В. При вычислении значений потенциалов меди и цинка учесть, что для первого элемента э. д. с. =  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{AgCl/Ag}}$ , а для второго элемента э. д. с. =  $\varphi_{\text{AgCl/Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ .

Следовательно,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \text{э. д. с.} + \varphi_{\text{AgCl/Ag}}$ ;  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}} - \text{э. д. с.}$ . Сравнить полученные значения с табличными значениями стандартных электродных потенциалов (см. Приложение, табл. 11).

### Опыт 3. Измерение э. д. с. гальванического элемента с инертными электродами

В гальванических элементах типа Даниэля—Якоби (медно-цинковый) сами металлические электроды принимают участие в окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе работы элемента. Однако большинство окислительно-восстановительных процессов в растворах протекают между простыми и сложными ионами. При измерении э. д. с. гальванического элемента на основе таких реакций применяют инертные электроды — платиновые или графитовые, которые не участвуют в протекающих химических взаимодействиях, а являются лишь передатчиками электронов между ионами-восстановителями и ионами-окислителями.

**Выполнение работы.** Измерить э. д. с. гальванического элемента на основе окислительно-восстановительной реакции:



Для этого в один стаканчик (см. рис. 37) налить раствор, состоящий из смеси солей  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$  с концентрацией каждой соли в нем 1 моль/л и погрузить в раствор платиновую проволоку. На поверхности платинового электрода устанавливается равно-

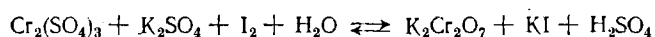


весие  $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ , которое и определяет потенциал электрода  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$ . В другом стаканчике погрузить платиновую проволоку в раствор смеси солей железа (III) и железа (II) с концентрацией обоих ионов железа 1 моль/л. В этом случае на поверхности платинового электрода возникает равновесие:  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , определяющее потенциал электрода  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ . Соединить стаканчики электролитным мостиком, подключить электроды к потенциометру и записать значение э. д. с. гальванического элемента по показанию шкалы прибора в милливольтгах.

**Запись данных опыта.** Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов (см. Приложение, табл. II), вычислить э. д. с. исследованного гальванического элемента. Сравнить значение э. д. с., полученное в опыте, с вычисленным по табличным данным.

#### Опыт 4. Направление окислительно-восстановительных процессов

**Выполнение работы.** Определить направление окислительно-восстановительной реакции:

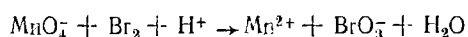


Внести в пробирку по 2—3 капли сульфата хрома (III) и сульфата калия и добавить к ним 1—2 капли иодной воды. Происходит ли окисление хрома (III) иодом, которое должно сопровождаться обесцвечиванием иода?

В другую пробирку внести по несколько капель раствора дихромата калия и серной кислоты, затем добавить 3—4 капли иодида калия. Почему раствор окрасился в коричневый цвет? В прямом или обратном направлении протекает данная окислительно-восстановительная реакция?

**Запись данных опыта.** Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления для протекающей окислительно-восстановительной реакции. Рассмотреть данную реакцию как процесс, протекающий при работе гальванического элемента. Выписать значения соответствующих электродных потенциалов (см. Приложение, табл. II) и вычислить э. д. с. Отметить положительное значение э. д. с. для протекающего окислительно-восстановительного процесса, а также тот факт, что окислителем является окисленная форма гальванической пары, имеющая более высокий электродный потенциал, а восстановителем — восстановленная форма пары с меньшим потенциалом.

Пользуясь электродными потенциалами, решить вопрос, возможна ли при стандартных условиях реакция



Ответ мотивировать.

## Опыт 5. Образование гальванических пар при химических процессах

### а) Взаимодействие цинка с серной кислотой в отсутствие и в присутствии меди

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 5—6 капель 2 н. серной кислоты и кусочек чистого цинка (без примесей). Наблюдается ли вытеснение водорода из серной кислоты? Коснуться медной проволокой кусочка цинка в пробирке. Как изменяется интенсивность выделения водорода и на каком из металлов он выделяется? Отнять медную проволоку от цинка и убедиться, что интенсивность выделения водорода снова изменяется. Указать направление перехода электронов в паре цинк — медь. Какой металл будет иметь отрицательный заряд и являться катодом для ионов водорода, имеющихся в растворе?

Этот же эффект можно наблюдать в опыте, поставленном следующим образом.

В две пробирки внести по 5—6 капель 2 н. серной кислоты. В одну из пробирок прибавить каплю раствора сульфата меди и в обе пробирки опустить по кусочку чистого цинка (без примесей). Наблюдать различную интенсивность выделения водорода в пробирках. Что появилось на поверхности цинка в присутствии сульфата меди? Какова роль соли меди, в присутствии которой водород выделяется интенсивнее?

### б) Коррозия оцинкованного и луженого железа

**Выполнение работы.** В две пробирки налить на  $\frac{1}{2}$  их объема дистиллированной воды и добавить по 2—3 капли раствора 2 н. серной кислоты и гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Последний является чувствительным реактивом на ионы  $Fe^{2+}$ , с которыми дает синее окрашивание. Растворы перемешать стеклянной палочкой.

Две железные проволоочки очистить наждачной бумагой. Одной проволоочкой плотно обмотать кусочек цинка, другой — кусочек олова и опустить их в приготовленные растворы. Наблюдать через несколько минут посинение раствора, в который погружена железная проволочка в контакте с оловом. Объяснить появление ионов  $Fe^{2+}$  в растворе. Почему в растворе с парой железо — цинк синее окрашивание не появляется?

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления и ответить на поставленные вопросы. Дать схему перехода электронов при коррозии оцинкованного и луженого железа и указать, в каком случае при местном разрушении защитного покрытия будет происходить ржавление железа под остающимся неизменным защитным слоем.

Какой металл будет разрушаться первым в процессе коррозии в следующих парах: алюминий — медь, медь — никель, железо — никель?

## Опыт 6. Изготовление свинцового аккумулятора

**Выполнение работы.** Широкогорлую склянку 1 (рис. 38) вместимостью 50—70 мл наполнить на  $\frac{2}{3}$  ее объема 3,5M раствором серной кислоты. Закрепить склянку пробкой 2, в которой жестко закреплены две пластинки из листового свинца или свинцовой фольги 3 на расстоянии 3—4 см друг от друга и имеется отверстие 4 для выхода газа. Как изменилась поверхность свинцовых пластинок, погруженных в серную кислоту, вследствие осаждения на ней нерастворимого сульфата свинца?

Присоединить к каждой свинцовой пластинке по кусочку провода 5. Кусочек фильтровальной бумаги 6, положенной на стеклышко, смочить раствором хлорида натрия (или любой другой соли натрия или калия) и нанести на нее 2—3 капли фенолфталеина. Свободные концы проводов прижать к смоченной фильтровальной бумаге на некотором расстоянии друг от друга и убедиться, что аккумулятор пока бездействует.

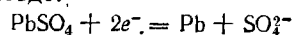
Зарядить аккумулятор, для чего свободные концы проводов подсоединить на 4—5 мин к батарейке карманного фонаря, имеющего напряжение 4,5—5 В.

Отсоединить аккумулятор от источника тока и снова прижать концы проводов к фильтровальной бумаге, смоченной раствором хлорида натрия и фенолфталеином. Провод, около которого появилось красное окрашивание, является отрицательным полюсом работающего аккумулятора — катодом.

**Запись данных опыта.** При опускании в серную кислоту свинцовых пластинок в первый момент на их поверхности образуется плотный слой малорастворимого сульфата свинца и взаимодействие свинца с серной кислотой прекращается. В чем проявилось образование защитной сульфатной пленки на поверхности свинцовых пластинок, погруженных в серную кислоту, в данном опыте?

При зарядке аккумулятора ионы  $Pb^{2+}$  (из  $PbSO_4$ ) на катоде внешнего источника постоянного тока присоединяют по два электрона, восстанавливаясь до металлического свинца, а на аноде — отдают по два электрона, окисляясь до  $PbO_2$ . Таким образом, при зарядке аккумулятора электрическая энергия превращается в химическую. Протекающие при этом химические процессы выражаются ионными уравнениями:

на катоде:



на аноде:

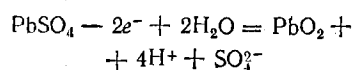
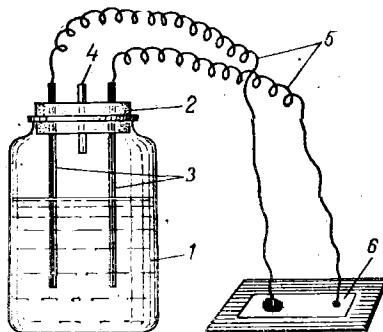
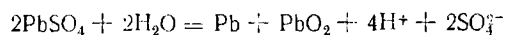


Рис. 38. Свинцовый аккумулятор:

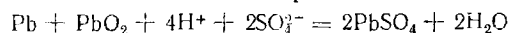
1 — широкогорлая склянка; 2 — пробка; 3 — свинцовые электроды; 4 — отверстие для выхода газа; 5 — электрический провод; 6 — фильтровальная бумага.



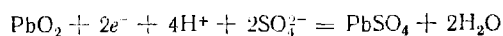
Суммируя эти одновременно протекающие процессы, получим уравнение химической реакции, протекающей при зарядке аккумулятора:



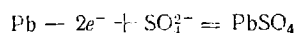
Заряженный аккумулятор представляет собой гальванический элемент, работающий на основе самопроизвольно протекающего окислительно-восстановительного процесса:



При разрядке аккумулятора химическая энергия превращается в электрическую, при этом химические процессы «обращаются»: свинцовый электрод становится анодом, а электрод из  $\text{PbO}_2$  — катодом. Электродные процессы выражаются уравнениями:



на аноде:



Объяснить появление красного пятна на фильтровальной бумаге, обусловленное электролизом водного раствора хлорида натрия, источником тока для которого явился изготовленный аккумулятор.

## РАБОТА № 21. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

**Приборы и реактивы.** Прибор для электролиза. Графитовые стержни. Батарея карманного электрического фонаря. Медная проволока. Электрический привод. Фенолфталеин. Растворы: хлорида олова (II) (0,5 н.); иодида калия (0,1 н.); сульфата натрия (0,5 н.); сульфата титана (IV) (0,5 н.); нейтрального лакмуса, крахмала; сульфата никеля (II) (0,5 н.); тисульфата натрия (0,5 н.); сульфата меди (II) (0,5 н.).

### Опыт 1. Электролиз водных растворов с инертными электродами

Описанные ниже опыты проводят в приборе, представленном на рис. 39. Электролизером является U-образная трубка 1; ее закрепляют в штативе 3. Электроды 2 представляют собой графит, вынутый из карандаша (графитовые электроды), или проволоочки из соответствующих металлов (металлические электроды), вставленные в каучуковые пробочки. Пробки в электролизер вставляются неплотно. Источником тока служит батарейка 4 карманного электрического

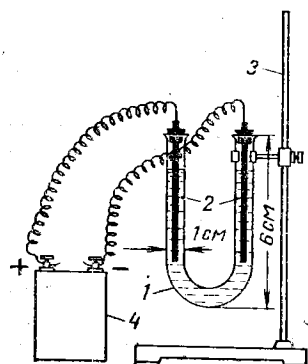


Рис. 39. Прибор для электролиза:

1 — U-образная трубка; 2 — электроды; 3 — штатив; 4 — батарейка.

фонаря. Во всех опытах электролизер заполняют электролитом на  $\frac{1}{2}$  его объема. Электроды перед каждым опытом тщательно промывают дистиллированной водой.

*а) Электролиз раствора хлорида олова (II)*

**Выполнение работы.** Заполнить электролизер раствором хлорида олова (II). В оба колена электролизера опустить графитовые электроды и соединить их медными проволоками с электрической батареей. Наблюдать на катоде появление блестящих кристалликов металлического олова. Окисление или восстановление олова происходит на катоде? Написать уравнение катодного процесса. Доказать образование свободного хлора на аноде, для чего через 4—5 мин пропускания электрического тока вынуть анод из электролизера, прибавить в анодное пространство по 3—4 капли растворов иодида калия и крахмала и наблюдать появление синего окрашивания. Написать уравнение анодного процесса.

*б) Электролиз раствора иодида калия*

**Выполнение работы.** В коническую пробирку налить на  $\frac{3}{4}$  ее объема раствор иодида калия и добавить по 5—6 капель фенолфталеина и крахмала. Раствор перемешать и вылить в электролизер. Опустить в него графитовые электроды и присоединить их к батарее.

Отметить изменение цвета раствора около катода и анода. Написать уравнения катодного и анодного процессов. Почему окрасились растворы в катодном и анодном пространствах? Окисление или восстановление иода произошло на аноде?

**Примечание.** По окончании опыта анод промыть сначала тиосульфатом натрия для более полного удаления с него иода, затем дистиллированной водой.

*в) Электролиз раствора сульфата натрия*

**Выполнение работы.** В конической пробирке смешать приблизительно  $\frac{1}{2}$  объема пробирки раствора сульфата натрия с  $\frac{1}{4}$  объема пробирки нейтрального раствора лакмуса и вылить полученный раствор в электролизер. Пропустить через раствор электрический ток и отметить изменение окраски в обоих коленах электролизера.

Написать уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата натрия. Какие вещества выделяются на катоде и на аноде? Объяснить изменение окраски лакмуса в катодном и анодном пространствах.

*г) Электролиз раствора сульфата титана (IV)*

**Выполнение работы.** Заполнить электролизер раствором сульфата титана (IV) и подключить его к электрической батарее, применяя графитовые электроды. Наблюдать в одном колене электро-

лизера появление фиолетовой окраски раствора, обусловленной образованием ионов титана  $Ti^{3+}$ .

На каком электроде произошло образование  $Ti^{3+}$ ? Написать уравнение реакции электровосстановления титана.

#### Опыт 2. Электролиз водных растворов с растворимыми анодами

**Выполнение работы.** Налить в электролизер 0,5 н. раствор сульфата меди, опустить в него графитовые электроды и пропустить через раствор электрический ток. Через несколько минут прекратить электролиз и отметить на катоде красный налет меди. Написать уравнения катодного и анодного процессов. Какой газ в небольших количествах выделяется на аноде?

Не отключая электролизер от батарейки, поменять местами электроды в коленах электролизера, вследствие чего электрод, покрывшийся вначале медью, окажется анодом. Снова пропустить электрический ток. Что происходит с медью на аноде? Какое вещество выделяется на катоде? Написать уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди с медным анодом.

Провести аналогичный опыт с 0,5 н. раствором сульфата никеля (II). Что выделяется на катоде? Написать уравнение катодного восстановления никеля. Какое вещество окисляется на аноде при электролизе сульфата никеля с угольным анодом? С никелевым анодом? Написать уравнения соответствующих анодных процессов.

---

## ГЛАВА II

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях и привести их названия:

- |                         |                          |
|-------------------------|--------------------------|
| а) $K[AuBr_4]$          | е) $K[Pt(NH_3)Cl_5]$     |
| б) $K_2[Cd(CN)_4]$      | ж) $H[Co(H_2O)_2(CN)_4]$ |
| в) $Ca[ZrF_6]$          | з) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$  |
| г) $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ | и) $Na_2[FeNO(CN)_5]$    |
| д) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$   | к) $K[Cr(SO_4)_2]$       |

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом:

- |                            |                                  |
|----------------------------|----------------------------------|
| а) $[Bi^{+III}I_4]$        | в) $[Cr^{+III}(H_2O)_4Cl_2]$     |
| б) $[Cr^{+III}(NH_3)_5Cl]$ | г) $[Co^{+III}(NH_3)_2(NO_2)_4]$ |

- д)  $[Pd^{+III}(NH_3)_2(CN)_2]$       а)  $[Zr^{+IV}(OH)_6]$   
 е)  $[Fe^{+III}F_6]$                       и)  $[Ag^{+I}(CN)_2]$   
 ж)  $[Hg^{+II}(SCN)_4]$               к)  $[Fe^{+III}(H_2O)_5Br]$

3. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений, обосновав выбор комплекссообразователя и привести их названия:

- |  |  |
|--|--|
| а) $3NaF \cdot AlF_3$                    | з) $3NaCl \cdot IrCl_3$                |
| б) $SiF_4 \cdot BaF_2$                   | и) $3KCN \cdot Fe(CN)_3$               |
| в) $2Ca(CN)_2 \cdot Fe(CN)_2$            | к) $Cd(OH)_2 \cdot 4NH_3$              |
| г) $2Ba(OH)_2 \cdot Cu(OH)_2$            | л) $KCl \cdot PtCl_4 \cdot NH_3$       |
| д) $CoCl_3 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$       | м) $KCN \cdot Co(CN)_3 \cdot 2H_2O$    |
| е) $2KNO_3 \cdot HNO_3 \cdot Au(NO_3)_3$ | н) $NH_4CN \cdot Cr(CN)_3 \cdot 2H_2O$ |
| ж) $2NH_4Br \cdot CuBr_2 \cdot 2NH_3$    |  |

4. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений и привести их названия:

- |                         |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| а) $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ | в) $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ | д) $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ |
| б) $PtCl_4 \cdot 5NH_3$ | г) $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ |                         |

5. Имея в виду, что координационное число кобальта (III) равно шести, написать координационные формулы следующих комплексных соединений:

- |   |                              |
|---|------------------------------|
| а) $Co(NO_2)_3 \cdot 6NH_3$             | в) $Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$  |
| б) $Co(NO_2)_3 \cdot KNO_2 \cdot 2NH_3$ | г) $Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2$ |

6. Написать уравнение диссоциации в растворе комплексных ионов следующих соединений и выражение констант нестойкости комплексных ионов:

- |                               |                    |
|-------------------------------|--------------------|
| а) $K_3[Fe(CN)_6]$            | д) $K[VF_6]$       |
| б) $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$ | е) $Ba[BF_5]$      |
| в) $[Co(H_2O)(NH_3)_4Cl]Cl_2$ | ж) $Na_2[MoF_6]$   |
| г) $Cs[Ag(CN)_2]$             | з) $K_2[Zr(OH)_6]$ |

7. Из каких молекул, способных к самостоятельному существованию, состоят следующие комплексные соединения:

- |                             |                                     |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| а) $K_2[PdBr_4]$            | е) $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]$           |
| б) $Ba_2[Co(OH)_6]$         | ж) $[Cr(NH_3)_4C_2O_4]Cl$           |
| в) $Na_2[Ni(CN)_4]$         | з) $Cs[AuCl_4]$                     |
| г) $[Cr(NH_3)_3H_2OCl_2]Cl$ | и) $Na_2[Pt(OH)_6]$                 |
| д) $H[Co(H_2O)_2(CN)_4]$    | к) $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3 \cdot$ |

8. Известно, что из раствора комплексной соли  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$  нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора  $CoCl_3 \cdot 5NH_3$  только  $\frac{2}{3}$  хлора. Написать координационные формулы этих солей и уравнения их диссоциации.

9. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций обмена между следующими соединениями:

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| а) $CdSO_4 \cdot 4NH_3 + BaCl_2 =$            | в) $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN + FeCl_2 =$ |
| б) $PtCl_4 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O + AgNO_3 =$ |                                     |

10. Какое основание является более сильным:  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$  или  $Cu(OH)_2$ ?

Ответ мотивировать.

11. Какая кислота сильнее:  $HCN$  или  $H[Ag(CN)_2]$ ? Почему?

12. Степень гидролиза какой соли больше?

а)  $KCN$  или  $K[Ag(CN)_2]$ ; б)  $ZnCl_2$  или  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ .

Ответ мотивировать.

13. Раствор сульфата меди образует осадки с растворами едкого натра и сульфида аммония. Раствор сульфата тетраамминмеди образует осадок только с сульфидом аммония. Объяснить эти явления, пользуясь таблицами ПР и  $K_{\text{нест}}$  (см. Приложение, табл. 8 и 12).

14. Какой комплексный ион прочнее:

- а)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  или  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   
б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Ответ мотивировать. Соответствуют ли величины констант нестойкости (см. Приложение, табл. 12) сделанным выводам?

15. Какой комплексообразователь должен давать более прочные комплексы:

- а)  $\text{Pt}^{4+}$  или  $\text{Pt}^{2+}$       в)  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$   
б)  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$       г)  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$

Ответ мотивировать.

16. Написать графические формулы *цис*- и *транс*-изомеров тетрахлордидаммиоплатины (IV).

17. Существуют два комплексных соединения кобальта одинакового состава:  $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Раствор одной соли дает осадок с раствором хлорида бария, но не взаимодействует с раствором нитрата серебра. Раствор другой соли дает осадок с нитратом серебра, но не взаимодействует с хлоридом бария. Написать координационные формулы обоих соединений.

18. Какие комплексные соединения называются хелатами? Привести два примера.

19. Определить возможный тип гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя в комплексах, учитывая их магнитные свойства:

- а)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  — парамагнитен; б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  — диамагнитен.

20. Какой тип гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя и соответственно пространственная конфигурация ионов должна быть у комплексных частиц  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ?

### Примерный билет программированного контроля

1. Из каких молекул, способных к самостоятельному существованию, образовано соединение  $\text{Na}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5]$ ?

- 1)  $\text{NaNO}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$ ; 2)  $\text{NaCN} \cdot \text{NO} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ;  
3)  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaCN} \cdot \text{NO}$ ; 4)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO}$ ;  
5)  $2\text{NaCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot \text{NO}$ .

2. Какую степень окисления имеет комплексообразователь в соединении  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}](\text{NO}_3)_3$ ?

- 1) +I; 2) +II; 3) +III; 4) +IV; 5) +V.

3. Какая координационная формула справедлива для соединения  $\text{NaBr} \times \text{CuBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ?

- 1)  $\text{Cu}[\text{NaBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ; 2)  $\text{Na}[\text{CuBr}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 3)  $\text{Na}[\text{CuH}_2\text{O} \cdot \text{Br}_3]$ ;  
4)  $\text{CuBr}[\text{NaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ; 5)  $\text{Na}[\text{CuBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Br}$ .

4. В каком соединении заряд иона-комплексообразователя наименьший?

- 1)  $\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]$ ; 2)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 3)  $\text{K}[\text{VF}_6]$ ;  
4)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ; 5)  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ .

5. Какая форма отвечает комплексам, образованным при  $d^2sp^3$ -гибридизации атомных орбиталей?

- 1) плоский квадрат; 2) тетраэдр; 3) тригональная бипирамида; 4) октаэдр;  
5) линейная.

### РАБОТА № 22. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Приборы и реактивы.** Водяная баня. Капельная пипетка. Хлорид кобальта (шестиводный). Хлорид хрома (шестиводный). Соль Мора. Лакмусовая бумага красная. Амилловый спирт. Олово гранулированное. Цинк гранулированный. Растворы: хлороводородной кислоты (2 н.); серной кислоты (2 н.); щавелевой



кислоты (1 н.); лимонной кислоты (1 н.), едкого натра (2 н.); аммиака (25%-ный); иодида калия (0,5 н.); нитрата висмута (0,5 н.); нитрата ртути (II) (0,5 н.); нитрата серебра (0,1 н.); сульфата никеля (0,5 н.); сульфата меди (1 н.; 0,5 н.); сульфата кадмия (0,5 н.); хлорида хрома (0,5 н.); сульфата алюминия (0,5 н.); сульфата цинка (0,5 н.); хлорида железа (III) (0,5 н.); роданида аммония (насыщенный); гексацианоферрата (II) калия (0,5 н.); гексацианоферрата (III) калия (0,5 н.); перманганата калия (0,5 н.); хлорида бария (0,5 н.); оксалата аммония (0,5 н.); сульфида аммония.

### Опыт 1. Получение и исследование комплексного соединения сульфата тетраамминмеди (II)\*

**Выполнение работы.** Поместить в две пробирки по 10 капель 1 н. раствора сульфата меди и добавить в одну из них 2 капли хлорида бария. На присутствие какого иона указывает выпавший осадок? Во вторую пробирку внести кусочек гранулированного олова и наблюдать выделение на его поверхности красноватого налета меди.

Получить комплексное соединение меди, для чего поместить в пробирку 15—16 капель раствора сульфата меди и по каплям добавлять 25%-ный раствор аммиака. Наблюдать растворение выпавшего вначале осадка основного сульфата меди и изменение цвета раствора при образовании комплексного сульфата тетраамминмеди (II). Полученный раствор разделить в две пробирки и провести те же два опыта, которые были проделаны с раствором медного купороса. Выпадает ли осадок при добавлении хлорида бария? Выделяется ли медь на грануле олова?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения всех проведенных реакций. Есть ли различие в поведении сульфата меди и комплексной соли по отношению к каждому добавленному реактиву? Учтя, что данные по мольной электропроводности раствора комплексного соединения указывают на диссоциацию его на 2 иона, написать его координационную формулу и уравнение электролитической диссоциации.

### Опыт 2. Анионные комплексы

#### а) Тетраиодовисмутат калия

**Выполнение работы.** В пробирку к 3—4 каплям раствора нитрата висмута прибавлять по каплям раствор иодида калия до выпадения темно-бурого осадка иодида висмута. Растворить этот осадок в избытке раствора иодида калия.

**Запись данных опыта.** Каков цвет полученного раствора? Может ли эта окраска обуславливаться присутствием ионов  $K^+$ ,  $I^-$ ,  $Bi^{3+}$ ? Какой из этих ионов может быть комплексообразователем? С какими лигандами он мог образовать в данном растворе сложный ион? Ответ мотивировать.

\* Вместо опыта 1 отдельным студентам можно рекомендовать выполнить работу № 24 [синтез сульфата тетраамминмеди (II)].

Зная, что состав полученного соединения выражается эмпирической формулой  $KI \cdot BiI_3$ , написать его координационную формулу. Написать уравнения реакций: образования иодида висмута, взаимодействия иодида висмута с избытком иодида калия. Написать уравнение электролитической диссоциации полученного комплексного соединения.

*б) Тетраиодомеркурат калия*

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 2—3 капли раствора нитрата ртути (II). Одну пробирку оставить в качестве контрольной, в другую добавить раствор иодида калия до полного растворения образующегося вначале оранжевого осадка иодида ртути (II). Испытать растворы в обеих пробирках на присутствие ионов  $Hg^{2+}$ , добавив в каждую пробирку по 2 капли раствора едкого натра.

**Запись данных опыта.** Из какого раствора выпадает желтый осадок оксида ртути (II). Почему во второй пробирке при действии щелочи осадок не выпадает?

Написать уравнения проведенных реакций: образования иодида ртути (II), взаимодействия иодида ртути с избытком иодида калия (координационное число иона  $Hg^{2+}$  равно четырем).

Написать уравнения электролитической диссоциации нитрата ртути (II) и полученной комплексной соли — тетраиодомеркурата калия  $K_2 [HgI_4]$ .

*в) Гидроксикомплексы*

**Выполнение работы.** В три пробирки поместить отдельно растворы солей цинка, хрома (III) и алюминия и в каждую из них добавлять по каплям раствор щелочи. Наблюдать вначале выпадение осадков, а затем их растворение в избытке щелочи.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения проделанных реакций, учитывая, что образуются растворимые гидроксикомплексы, содержащие ионы  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ,  $[Cr(OH)_6]^{3-}$  и  $[Al(OH)_6]^{3-}$ . Зная, что гидроксиды цинка, хрома и алюминия растворяются также в кислотах, указать, к какому типу они относятся.

**Опыт 3. Катионные комплексы**

*а) Комплексное основание никеля*

**Выполнение работы.** Получить осадок гидроксида никеля (II), взяв в пробирку 3—4 капли раствора сульфата никеля и такой же объем раствора едкого натра. Полоской фильтровальной бумаги удалить жидкую фазу.

К осадку добавить 5—6 капель 25%-ного раствора аммиака. Что происходит? Сравнить окраску ионов  $Ni^{2+}$  в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора.

Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: образования гидроксида никеля (II), взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным шести). Какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обосновать.

б) *Комплексное основание кадмия*

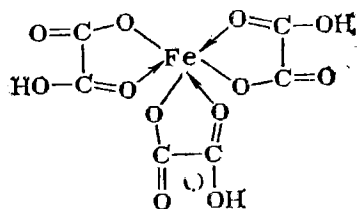
**Выполнение работы.** Получить в пробирке осадок гидроксида кадмия, добавляя к раствору его соли равный объем раствора едкого натра. На полученный гидроксид подействовать 25 %-ным раствором аммиака до полного растворения осадка.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций получения гидроксида тетраамминкадмия и его электролитической диссоциации. Какое основание является более сильным электролитом: гидроксид кадмия или его комплексное основание? Ответ обосновать.

#### Опыт 4. Внутрикислотные соединения

**Выполнение работы.** В 3 пробирки внести по 3 капли раствора хлорида железа (III). Одну оставить в качестве контрольной. В две другие добавить по 3 капли раствора щелочи. К образовавшемуся осадку в одну из них добавить 12—15 капель 2 н. щавелевой кислоты  $\text{COOH}-\text{COOH}$ , в другую — столько же 2 н. лимонной кислоты  $\text{CH}_2(\text{COOH})-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})$ . В обе пробирки и в контрольную внести 1—2 капли 0,01 н. раствора роданида калия или аммония, который образует с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  ярко окрашенный роданид железа  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Во всех ли пробирках наблюдается окрашивание?

**Запись данных опыта.** При растворении гидроксида железа (III) в щавелевой и лимонной кислотах образуются внутрикислотные соединения, в которых карбоксильные группы кислот присоединяются к комплексообразователю. Для щавелевокислого комплекса формула имеет вид:



Моно- или полидентатным лигандом является остаток щавелевой кислоты? Написать аналогично формулу лимоннокислого (цитратного) комплекса. Обратит внимание на особую прочность внутрикислотных соединений.

## Опыт 5. Комплексные соединения в реакциях обмена

### а) Взаимодействие тетрароданомеркура́та аммония с солью кобальта

**Выполнение работы.** Приготовить раствор тетрароданомеркура́та аммония. Для этого в пробирку внести 3—4 капли раствора нитрата ртути (II) и добавить насыщенный раствор роданида аммония до полного растворения выпадающего вначале осадка роданида ртути.

В другую пробирку внести 4—5 капель раствора нитрата кобальта и добавить такой же объем полученного раствора тетрароданомеркура́та аммония. Для ускорения образования осадка слегка встряхивать пробирку. Отметить цвет образующегося осадка тетрароданомеркура́та кобальта.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

- а) образования роданида ртути;
- б) взаимодействия роданида ртути с избытком роданида аммония, учитывая, что при этом получается комплексная соль, в которой координационное число ртути равно 4;
- в) молекулярное и ионное уравнения реакции образования тетрароданомеркура́та кобальта.

### б) Взаимодействие гексацианоферрата (II) калия с сульфатом меди

**Выполнение работы.** В пробирку к 4—5 каплям раствора сульфата меди добавить такой же объем раствора комплексной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Отметить цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата меди. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции.

## Опыт 6. Комплексные соединения в окислительно-восстановительных реакциях

### а) Восстановление серебра из его комплексного соединения

**Выполнение работы.** Добавить в пробирку к 5—6 каплям раствора нитрата серебра раствор хлорида натрия. Полученный осадок растворить в 25%-ном растворе аммиака. Опустить в раствор кусочек гранулированного цинка. Что наблюдается?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения: получения осадка хлорида серебра, его растворения в аммиаке с образованием комплекса серебра и взаимодействия полученного комплексного соединения с цинком. Какой ион является окислителем в последней реакции? Написать уравнение электролитической диссоциации комплексного иона и ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

*б) Восстановление гексацианоферрата (III) калия*

**Выполнение работы.** В пробирку внести 8—10 капель 0,1 н. раствора иодида калия, 6—8 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты и 5—6 капель бензола. Отметить, что бензол остается бесцветным. Добавить один микрошпатель кристаллов комплексной соли железа (III)  $K_3[Fe(CN)_6]$  и перемешать раствор стеклянной палочкой. По изменению окраски бензола убедиться в выделении свободного иода.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции взаимодействия гексацианоферрата (III) калия с иодидом калия, учитывая, что  $K_3[Fe(CN)_6]$  переходит при этом в  $K_4[Fe(CN)_6]$ . (Кислоту в уравнение реакции не вводить). Указать окислитель и восстановитель.

*в) Окисление гексацианоферрата (II) калия*

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 4—5 капель раствора перманганата калия, подкислить 2 н. серной кислотой и добавить по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до обесцвечивания раствора.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции, учитывая, что комплекс железа (II) переходит в комплекс железа (III) с тем же координационным числом, а перманганат калия в кислой среде восстанавливается до сульфата марганца (II).

**Опыт 7. Прочность комплексных ионов.**

**Разрушение комплексов**

*а) Разрушение комплекса при разбавлении раствора*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 2 капли раствора нитрата серебра и добавлять 0,1 н. раствор иодида калия по каплям, встряхивая пробирку после каждого добавления.

Почему растворяется выпавший вначале осадок иодида серебра? К получившемуся раствору добавить 4—5 капель воды. Что наблюдается?

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые процессы. Написать уравнения реакций: образования иодида серебра, его перехода в комплексное соединение, диссоциации комплексного иона, выражение константы нестойкости. Какое влияние оказывает разбавление раствора на диссоциацию комплексного иона?

*б) Сравнительная устойчивость роданидного комплекса кобальта в воде и в спирте*

**Выполнение работы.** Получить в пробирке тетрароданокобальтат (II) аммония  $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ , добавляя к 2—3 каплям насыщенного раствора хлорида кобальта (II) 8—10 капель насыщенного раствора роданида аммония. Наблюдать появление лиловой

окраски комплексного соединения. Разделить раствор на 2 пробирки; в одну из них добавить амиловый спирт, в другую — 10 капель воды. Как изменяется окраска в каждой пробирке?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: образования комплексного соединения, его диссоциации и диссоциации комплексного иона. В воде или в спирте диссоциация комплексного иона протекает полнее? Чем это объясняется?

*в) Разрушение комплекса при осаждении комплексообразователя*

**Выполнение работы.** В две пробирки с раствором сульфата меди добавить: в одну раствор оксалата аммония, в другую — сульфида аммония. Написать уравнения реакций и отметить цвета выпавших осадков. В двух других пробирках получить комплексное соединение меди, добавив к 4—5 каплям 1 н. раствора  $\text{CuSO}_4$  раствор аммиака до растворения выпадающего вначале осадка основной соли меди. Отметить цвет полученного комплексного соединения. Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с аммиаком, учитывая, что координационное число меди равно четырем.

Испытать действие растворов оксалата аммония и сульфида аммония на полученный раствор комплексной соли меди. От действия какого реактива выпадает осадок? На присутствие каких ионов в растворе комплексной соли указывает появление этого осадка? Добавить в пробирку, где выпал осадок, еще 6—7 капель того же реактива и для ускорения коагуляции поместить пробирку в водяную баню, нагретую до кипения. Сохранилась ли в растворе окраска комплекса меди?

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Ответить на поставленные по ходу работы вопросы. Написать уравнения протекших реакций, уравнение электролитической диссоциации комплексной соли меди и ее комплексного иона. Как влияет добавление  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  на диссоциацию комплексного иона? Сравнить по табл. 8 Приложения произведение растворимости соответствующих солей меди и объяснить, почему одна из них не выпадает в осадок из комплексного соединения.

**Опыт 8. Двойные соли**

**Выполнение работы.** В трех пробирках приготовить раствор двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соли Мора), внося в каждую по 6—8 капель воды и по одному микрошпателью соли. В одну пробирку к раствору соли Мора добавить 5—6 капель раствора сульфида аммония, в другую — столько же раствора хлорида бария. Выпавший черный осадок представляет собой сульфид железа (II). Отметить цвет осадков и написать ионные уравнения реакций их образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции?

В третью пробирку добавить 7—8 капель 2 н. раствора едкого натра и, укрепив в штативе, опустить ее в водяную баню, нагретую почти до кипения. Подержать над пробиркой красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски лакмуса и по запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Написать ионное уравнение протекающей реакции его образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывает эта реакция?

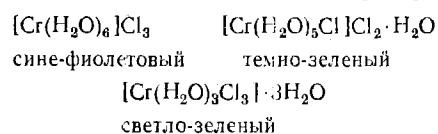
Учитывая результаты опыта, написать уравнение электролитической диссоциации соли Мора.

Проверить действием раствора сульфида аммония, обнаруживаются ли ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдается ли выпадение черного осадка  $\text{FeS}$ ? Почему?

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Ответить на вопросы, поставленные по ходу работы, и написать уравнения соответствующих реакций. Написать уравнение электролитической диссоциации  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Чем отличается электролитическая диссоциация двойной соли от диссоциации соли, содержащей устойчивый комплексный ион?

### Опыт 9. Гидратная изомерия аквакомплексов хрома (III)

Хлорид хрома  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образует изомеры различного цвета:



В растворах все три изомера находятся в равновесии, состояние которого зависит от различных факторов, в частности, сильно зависит от температуры.

**Выполнение работы.** В две пробирки поместить по несколько кристалликов хлорида хрома  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и по 10 капель воды. Одну пробирку оставить в качестве контрольной, вторую — нагреть на кипящей микробане и наблюдать изменение окраски.

Какой изомер аквакомплекса хрома (III) преимущественно устойчив при комнатной температуре? При высокой температуре? Дать рациональные названия всех трех приведенных изомеров.

### РАБОТА № 23. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ ТЕТРАИОДОМЕРКУРАТА (II) КАЛИЯ $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

**Приборы и реактивы.** Стакан вместимостью 100 мл. Цилиндр вместимостью 10 мл. Фарфоровая чашка. Эксикатор с серной кислотой. Воронка Бюхнера. Микроскоп. Иодид калия. Нитрат ртути (II). Растворы: хлорной воды, хлорида олова (II) 0,5 н.; хлорида калия 0,5 н.; реактив на ион калия [приготовление: 2 г  $\text{NaNO}_2$ ; 0,9 г  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; 1,7 г  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; 0,3 мл 30%-ной уксусной кислоты растворить в 15 мл воды]; крахмал.

**Выполнение работы.** Рассчитать необходимое количество 0,5 н. растворов солей иодида калия и нитрата ртути (II) для получения по обменной реакции 5 г осадка иодида ртути (II). Приготовить эту соль из исходных веществ, дать иодиду ртути осесть, отфильтровать и промыть водой осадок.

В стакане вместимостью 100 мл растворить 10 г иодида калия в 10 мл горячей воды и в полученном охлажденном растворе растворить до насыщения свежеприготовленный иодид ртути. Перенести раствор в фарфоровую чашку и поместить в эксикатор для кристаллизации. Время от времени разрушать стеклянной палочкой образующуюся на поверхности корочку, мешающую испарению. Образовавшуюся кристаллическую массу отфильтровать на воронке Бюхнера и просушить в сушильном шкафу при 60—70 °С.

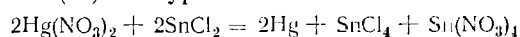
Полученные оранжево-красные кристаллы представляют собой кристаллогидрат тетраиодомеркурата (II) калия  $K_2[HgI_4] \times \times 2H_2O$ . Написать уравнения проведенных реакций.

**Исследование комплексной соли  $K_2[HgI_4]$ .** 1. Определить наличие ионов калия в растворе KCl и в растворе полученной комплексной соли микрокристаллоскопической реакцией с полученным кристаллов  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ . Эта соль выпадает в виде черных кубических кристаллов, хорошо видимых в микроскоп. Для ее получения нанести на предметное стекло одну каплю раствора  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$  и палочкой внести крупинку иодида калия. Рассмотреть образование кристаллов под микроскопом. То же проделать с полученным комплексным соединением. Получаются ли одинаковые кристаллы в обоих случаях? Входят ионы калия во внешнюю или внутреннюю сферу комплексного соединения?

2. Доказать, что ионы ртути и иода входят в состав комплексного аниона и не определяются качественными реакциями, пригодными для анализа соединений этих элементов первого порядка.

В одну пробирку внести небольшое количество полученного соединения, а в другую — иодид калия; растворить оба вещества в небольшом количестве воды и в каждую добавить немного хлорной воды и по 2—3 капли раствора крахмала. Что наблюдается в каждой пробирке?

3. Исследовать поведение ртути. Для этого небольшое количество полученной соли растворить при нагревании в 0,5 н. растворе иодида калия. В другую пробирку внести раствор нитрата ртути (II). В обе пробирки добавить по несколько капель раствора хлорида олова (II). Нитрат ртути (II) восстанавливается хлоридом олова (II) по уравнению:



и ртуть выпадает в виде серого осадка.

Объяснить различие в поведении двух солей. Входят ионы ртути и иода во внешнюю или внутреннюю сферу комплексного соединения?



**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции получения комплексного соединения, его диссоциации, выражение константы нестойкости, а также уравнения всех реакций, проделанных при его исследовании.

**РАБОТА № 24. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ СУЛЬФАТА ТЕТРААММИНМЕДИ (II)  
[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>**

**Приборы и реактивы:** Весы техно-химические, воронка Бюхнера, фарфоровая ступка, водоструйный насос, стакан вместимостью 100 мл, мерный цилиндр вместимостью 100 мл. Пентагидрат сульфата меди (II), этанол, растворы: аммиака (25%-ный), хлорида бария (2 н.), оксалата аммония (0,5 н.), сероводородная вода.

**Выполнение работы.** Отвесить на техно-химических весах 5 г пентагидрата сульфата меди и поместить в химический стакан. Рассчитать количество 25%-ного раствора аммиака, необходимое для образования комплексного соединения; отмерить мензуркой удвоенный объем (для увеличения выхода продукта, так как растворимость комплексного соединения уменьшается при добавлении аммиака). Растворить в стакане взвешенную соль в отмеренном количестве аммиака и тщательно перемешать стеклянной палочкой до полного растворения соли. К полученному раствору добавить 10 мл этилового спирта (растворимость комплексного соединения в спирте меньше, чем в воде) и оставить кристаллизоваться на 20—25 мин. Отфильтровать выпавшие кристаллы на воронке Бюхнера и отсоединить колбу с воронкой от насоса. Затем промыть кристаллы на фильтре два раза смесью равных объемов спирта и 25%-ного аммиака. Для этого налить в воронку смесь спирта с аммиаком, дать смеси пропитать осадок и снова присоединить колбу к насосу. Если не отключать насос, то спирт слишком быстро проходит через осадок и промывание получается недостаточным.

Взвесить на техно-химических весах бюкс, перенести в него кристаллы с фильтра и поместить в сушильный шкаф при температуре 50—60 °С на 20 мин. Затем охладить и снова взвесить бюкс. Рассчитать выход комплексного соединения по отношению к взятому пентагидрату сульфата меди (II).

**Исследование комплексного соединения [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>.** Взвести по несколько кристаллов полученной соли в 4 пробирки и растворить в небольшом количестве воды. Определить в одной из них наличие сульфат-иона, добавив соответствующий реактив. Исследовать прочность полученного комплексного иона; для этого во вторую пробирку поместить железный гвоздь. Выделяется ли медь на железе из раствора медного купороса? На раствор в третьей пробирке подействовать раствором оксалата аммония. Выпадает ли осадок оксалата меди? В четвертую пробирку добавить раствор сульфида аммония. Что наблюдается? Поместить несколько кристаллов соли в сухую пробирку и слегка нагреть;

поднести к отверстию пробирки красную лакмусовую бумагу, смоченную водой. Что наблюдается?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения: получения комплексного соединения, его диссоциации, всех реакций, сделанных при его исследовании, его разложения при нагревании.

Во внешнюю или внутреннюю координационную сферу комплексного соединения входит ион меди? Объяснить действие на комплексное соединение оксалата аммония и сульфида аммония; для этого написать уравнение диссоциации комплексного иона, найти в табл. 12 Приложения значение его константы нестойкости и в табл. 8 значения произведения растворимости соответствующих солей меди.

---

## ГЛАВА 12

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VII A

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать электронные формулы атомов галогенов в нормальном и возбужденном состояниях. Почему хлор, бром и йод могут проявлять степень окисления  $-1$ ,  $+VII$ ,  $+V$ ,  $+III$ ,  $+1$ , а фтор только  $-1$ ?
2. Почему молекулы галогенов двухатомны?
3. Почему в молекуле  $F_2$  образуется только ковалентная связь, а в молекуле  $Cl_2$  возникают дативные связи. Как это различие влияет на сравнительную величину энергии связи и прочность этих молекул? Дать электронную схему возникновения дативной связи при образовании молекулы.
4. Как изменяется прочность связи между атомами в ряду молекул  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ . Чем это объясняется? Как изменяется в этом ряду энтальпия диссоциации молекул и их устойчивость?
5. Как изменяется энергия ионизации и сродство к электрону в ряду  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $At$ . Чем это объясняется?
6. В какой степени окисления галогены могут проявлять: а) только окислительные свойства; б) только восстановительные; в) окислительные и восстановительные? Написать соответствующие электронные формулы для хлора и йода.
7. В какой степени окисления йод может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства? Написать формулы соответствующих соединений.
8. В чем принципиальное различие получения молекулярных галогенов из соединений, содержащих ионы  $I^-$  или  $IO_3^-$ ? Написать два уравнения соответствующих реакций получения хлора.
9. Написать схему химического равновесия в растворе хлорной воды. Действием каких веществ на хлорную воду можно доказать присутствие в ней: а) молекулярного хлора; б) иона хлора; в) в каком направлении сместится равновесие при добавлении щелочи?
10. Написать уравнение реакции, протекающей при растворении фтора в воде. Можно ли приготовить «фторную воду» аналогично хлорной?
11. Написать уравнения реакций получения хлороводорода тремя различными способами. Какая из приведенных реакций не применима для получения чистых бромоводорода и иодоводорода? Почему? Написать уравнения соответствующих реакций.
12. Как изменяется прочность химической связи в ряду  $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ? Чем это объясняется?
13. Какой из галогеноводородов является наиболее сильным восстановителем? Какой — наиболее слабым? Пользуясь таблицей электродных потенциа-

лов, указать один из окислителей, которым можно окислить: а) KI, не окисляя KBr; б) KBr, не окисляя KCl? Написать соответствующие уравнения.

14. Какими галогенами можно вытеснить Br<sub>2</sub> из растворов: а) KBr; б) KBrO<sub>3</sub>? Написать уравнения соответствующих реакций, указать окислитель и восстановитель в каждом случае.

15. Какие орбитали атомов хлора и иода используются при образовании связи в молекулах Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>?

16. Какой тип химической связи преимущественно имеет место в молекулах галогеноводородов, галогенидов щелочных металлов и оксидов галогенов?

17. Написать формулы оксидов хлора в степени окисления хлора I, III, V, VII и соответствующих им кислот. Дать названия кислот и указать, как последовательно изменяются их электролитическая сила, устойчивость и окислительные свойства.

18. С какими металлами может реагировать хлороводородная кислота? Влияет ли изменение концентрации этой кислоты на характер реакции с металлами? Ответ мотивировать.

19. Дописать следующие уравнения и проставить соответствующие коэффициенты:

- а)  $I_2 + Cl_2 + H_2O = HIO_3 + \dots$
- б)  $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 = I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + \dots$
- в)  $KClO_3 + MnO_2 + KOH = K_2MnO_4 + KCl + \dots$
- г)  $KCl + HNO_3 = NO + \dots$
- д)  $KIO_3 + KI + H_2SO_4 = I_2 + \dots$
- е)  $CaClO_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + \dots$
- ж)  $Ca(OH)_2 + Cl_2 =$
- з)  $KClO_3 = KClO_4 + KCl$

20. Проставить соответствующие коэффициенты и написать уравнения в молекулярной форме:

- а)  $IO_3^- + SO_3^{2-} + H^+ = I_2 + SO_4^{2-} + H_2O$
- б)  $Br^- + MnO_4^- + H^+ = Br_2 + Mn^{2+} + H_2O$
- в)  $ClO^- + MnO_4^- + H_2O = Cl^- + MnO_2 + OH^-$

### Примерный билет программированного контроля

1. В каких из указанных реакций может выделяться бром?

- 1)  $KBr + I_2 \rightarrow$
- 2)  $KBr + KBrO_3 + H_2O \rightarrow$
- 3)  $KBrO_3 + I_2 \rightarrow$
- 4)  $KBrO_3 + Cl_2 \rightarrow$
- 5)  $KBr + H_2SO_3 \rightarrow$

2. Какие вещества получаются при взаимодействии фтора с водой?

- 1) HF + HFO; 2) H<sub>2</sub> + F<sub>2</sub>O; 3) H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>; 4) H<sub>2</sub>FO; 5) H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

3. В каких из указанных реакций можно получить иод?

- 1)  $KIO_3 + Cl_2 \rightarrow$
- 2)  $KIO_3 + KI + H_2O \rightarrow$
- 3)  $KIO_3 + Br_2 \rightarrow$
- 4)  $KI + Br_2 \rightarrow$
- 5)  $KI + SO_2 + H_2O \rightarrow$

4. В каких случаях хлор окисляется?

- 1)  $2Cl^- \rightarrow Cl_2$ ; 2)  $2ClO^- \rightarrow Cl_2$ ; 3)  $ClO_3^- \rightarrow ClO^-$ ; 4)  $Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$ ; 5)  $Cl_2 \rightarrow 2ClO_3^-$ .

5. Действием какого реактива можно разделить AgI и AgCl, находящиеся в смеси?

- 1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2) HNO<sub>3</sub>; 3) NH<sub>3</sub>-раствор; 4) KBr; 5) KOH.

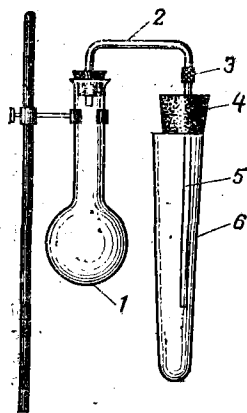


Рис. 40. Прибор для получения хлороводорода:

1 — микроколбочка; 2 — газоотводная трубка; 3 — каучуковая трубка; 4 — пробка; 5 — капилляр; 6 — пробирка.

## РАБОТА № 25. ГАЛОГЕНЫ

**Приборы и реактивы.** Прибор для получения хлороводорода (рис. 40). Стеклянные палочки. Сетка асбестовая. Кристаллизатор или чашка фарфоровая. Стакан химический (емкостью 100 мл). Электрическая плитка. Диоксид марганца. Хлорид натрия. Бромид натрия. Иодид калия. Дихромат калия. Соль Мора. Перхлорат калия. Перманганат калия. Хлорат калия. Магний (порошок). Алюминий (порошок). Цинк (порошок). Индикаторы: лакмусовая бумажка, лакмус синий. Органический растворитель. Растворы: хлорной воды; бромной воды; иодной воды; сероводородной воды; хлорида натрия (0,5 н.); бромида натрия (0,5 н.); иодида калия (0,1 н.); нитрата серебра (0,1 н.); хлорида

железа (III) (0,5 н.); хлората калия (насыщенный); перхлората калия (0,5 н.); дихромата калия (0,5 н.); перманганата калия (0,5 н.); тиосульфата натрия (0,5 н.); едкого натра (2 н.); хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>; 70%-ной); фосфорной кислоты (концентрированная).

### Опыт 1. Получение галогенов окислением галогенидов

#### а) Получение хлора

**Выполнение работы.** В две пробирки отдельно внести по 2—3 кристаллика  $KMnO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$ . В обе пробирки добавить по 2—3 капли концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Вторую пробирку слегка подогреть. Наблюдать выделение хлора.

**Запись данных опыта.** Отметить окраску хлора. Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что дихромат калия переходит в хлорид хрома (III), а перманганат калия — в хлорид марганца (II). Указать окислитель и восстановитель.

#### б) Получение брома и иода

**Выполнение работы.** В две пробирки внести: в одну — 2—3 кристаллика бромида калия или натрия и 1—2 микрошпателя диоксида марганца, в другую — такое же количество смеси иодида калия с диоксидом марганца. В каждую пробирку добавить по 2—3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). Отметить выделение и цвет брома и иода в газообразном состоянии. Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что диоксид марганца переходит в сульфат марганца (II).

**Примечание.** В связи с токсичностью галогенов в пробирки с остатками реагентов внести по 3—5 капель раствора тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  и сразу же их вымыть.

## Опыт 2. Растворимость брома и иода в органических растворителях

**Выполнение работы.** В две пробирки отдельно внести по 2—3 капли бромной и иодной воды. Добавить в каждую пробирку по 5—6 капель какого-либо органического растворителя. Растворы перемешать стеклянной палочкой. Отметить окраску отстоявшихся слоев в пробирках. (Органический растворитель экстрагирует бром и иод из водного раствора). Какие галогены можно обнаружить этим опытом?

## Опыт 3. Окислительные свойства галогенов и их сравнительная активность

### а) Окислительные свойства галогенов

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3—5 капель хлорной, бромной и иодной воды. Добавить к хлорной воде несколько капель сероводородной воды до появления мути. К бромной и иодной воде добавить порошок магния или алюминия. Перемешать растворы стеклянной палочкой и отметить их обесцвечивание. Написать уравнения всех протекающих реакций. Какие свойства во всех случаях проявляют галогены?

### б) Сравнение окислительных свойств галогенов

**Выполнение работы.** В одну пробирку внести 3—5 капель раствора бромида натрия, и в две другие — по 3—5 капель раствора иодида калия. Во все три пробирки добавить по 2—3 капли органического растворителя. В пробирки с раствором бромида и иодида внести по 3—4 капли хлорной воды, в последнюю пробирку с раствором иодида — столько же бромной воды. Содержание пробирок перемешать стеклянной палочкой и по окраске полученного слоя органического растворителя установить, какой галоген выделяется в свободном виде в каждой из пробирок.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. В каждом случае указать окислитель и восстановитель. Расположить галогены в ряд по убыванию их окислительной активности. Объяснить последовательность расположения. Могут ли молекулярные галогены проявлять восстановительные свойства? Ответ обосновать.

### в) Окисление сульфата железа (II)

**Выполнение работы.** В две пробирки отдельно внести по 3—5 капель бромной и иодной воды. Добавить в каждую пробирку по 1—2 кристаллика сульфата железа (II) [соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ].

**Запись данных опыта.** Что наблюдалось? Написать уравнение протекающей реакции. В каком случае реакция окисления  $\text{Fe}^{2+}$ -иона не протекала? Написав значения стандартных электродных потенциалов систем  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ ,  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  указать, в каком случае реакция окисления  $\text{FeSO}_4$  невозможна. Подтверждалось ли это опытом? Будет ли хлорная вода окислять  $\text{FeSO}_4$ ?

#### Опыт 4. Получение галогеноводородов

##### а) Получение хлороводорода

**Выполнение работы.** Собрать прибор (см. рис. 40). Закрепить его в штативе. В фарфоровую чашку или кристаллизатор налить воду, подкрашенную синим лакмусом. В микроколбочку 1 до  $\frac{1}{4}$  объема насыпать сухого хлорида натрия и добавить 5—6 капель 70%-ного раствора серной кислоты. Микроколбочку быстро закрыть пробкой с газоотводной трубкой 2 и опустить конец капиллярной трубки в пробирку 6. Пробка 4, надетая на капилляр 5, должна не полностью закрывать отверстие пробирки, чтобы воздух свободно выходил из нее. Пробирку наполнять газом 2—3 мин. Выделяющийся хлороводород заметно дымит на воздухе. Что представляет собой белый дым? Наполнив пробирку хлороводородом, плотно закрыть ее пробкой и отсоединить капилляр от прибора, сняв каучуковую трубку 3. Быстро закрыть капилляр указательным пальцем и, перевернув пробирку вверх дном, опустить кончик капилляра в ванну с водой, подкрашенной лакмусом. Открыть под водой капилляр и наблюдать быстрое заполнение пробирки водой вследствие растворения газа. Отметить изменение окраски лакмуса.

**Запись данных опыта.** зарисовать прибор. Описать наблюдаемые явления. Написать уравнения реакции получения хлороводорода. Чем объяснить изменение окраски лакмуса? Восстанавливает ли  $\text{HCl}$  серную кислоту?

##### б) Получение бромоводорода и иодоводорода

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 3—4 микрошпателя сухих солей — бромиды и иодида калия или натрия. Добавить к ним по 5—10 капель насыщенного раствора ортофосфорной кислоты. Пробирки слегка подогреть. Смочить водой синюю лакмусовую бумажку и подержать ее у отверстия пробирок. Отметить образование белого дыма и покраснение лакмусовой бумажки у отверстия пробирок. На что это указывает?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения протекающих реакций, сопровождающихся образованием бромоводорода и иодоводорода. Окисляет ли фосфорная кислота выделяющийся бромоводород и иодоводород?

## Опыт 5. Сравнение восстановительных свойств галогенидов

### а) Восстановление серной кислоты галогеноводородами

**Выполнение работы.** В три пробирки отдельно внести по 2—3 микрошпателя хлорида, бромиды и иодида калия или натрия и по 2—3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). Наблюдать в начале реакции выделение белого дыма в каждой пробирке. На образование каких веществ это указывает? Отметить последующее появление бурых паров брома и иода в соответствующих пробирках. По запаху (*осторожно!*) определить выделение диоксида серы во второй пробирке и сероводорода — в третьей.

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления и написать уравнения каждой реакции в две фазы: 1) реакций обмена, протекающих с образованием соответствующих галогеноводородов и 2) реакций восстановления избытка серной кислоты бромоводородом и иодоводородом. Протекала ли реакция восстановления серной кислоты хлороводородом? Как изменяются восстановительные свойства в ряду HF, HCl, HBr, HI? Чем это объясняется?

### б) Восстановление дихромата калия

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 2—4 капли дихромата калия, подкисленного 2 н. серной кислотой (1—2 капли). Добавить по 2—3 капли в первую пробирку раствора иодида калия, во вторую — столько же какого-либо бромида и в третью — хлорида натрия. Растворы перемешать чистой стеклянной палочкой. В каком случае восстановление дихромата не произошло?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что дихромат калия, восстанавливаясь, переходит в сульфат хрома (III). Как изменялась при этом степень окисления соответствующих галогенов? Что при этом наблюдалось?

### в) Восстановление хлорида железа (III)

**Выполнение работы.** Прodelать опыт, аналогичный опыту 5, б, заменив раствор дихромата калия раствором хлорида железа (III).

**Запись данных опыта.** Что наблюдали? В каком случае произошло восстановление FeCl<sub>3</sub> и соответственно окисление галогена? Сопласуются ли результаты опытов б и в с относительными значениями стандартных электродных потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных систем? (опыт 3, в). Как изменяется восстановительная способность отрицательных ионов галогенов? Расположить их в ряд по возрастающей восстановительной активности.

### Опыт 6. Характерные реакции на ионы галогенов

**Выполнение работы.** Образование осадков  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  является характерной реакцией на ионы галогенов. Получить указанные вещества реакцией обмена. Необходимые растворы соответствующих солей брать в количестве 4—5 капель. К полученным осадкам добавить по 2—3 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Наблюдается ли их растворение?

**Запись данных опыта.** Написать в молекулярной и ионной форме уравнения протекающих реакций, отметить цвета полученных осадков и результат действия на них азотной кислоты.

### Опыт 7. Получение гипохлорита натрия

**Выполнение работы.** Собрать прибор (см. рис. 22, з). В коническую пробирку внести 10—15 капель 2 н. раствора едкого натра и поместить ее в стаканчик с холодной водой. В цилиндрическую пробирку или микроколбочку, снабженную пробкой с отводной трубкой, поместить 2—3 кристаллика перманганата калия, 1—2 капли воды и 3—4 капли концентрированной хлороводородной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ). Пробирку или микроколбочку укрепить в штативе. Опустить конец отводной трубки в раствор едкого натра и пропускать через него выделяющийся из первой пробирки хлор в течение 2—3 мин. Если выделение хлора протекает недостаточно энергично, пробирку слегка подогреть маленьким пламенем горелки. (Полученный раствор сохранить для опыта 8).

**Запись данных опыта.** зарисовать прибор. Описать наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции взаимодействия хлора с едким натром (при охлаждении). Учесть, что при этом кроме гипохлорита натрия получается также хлорид натрия. Написать схему перехода электронов.

### Опыт 8. Сравнение окислительных свойств гипохлоритов, хлоратов и перхлоратов

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3—5 капель раствора иодида калия. Добавить по 2—3 капли растворов: в первую пробирку — гипохлорита натрия  $\text{NaClO}$  (полученного в опыте 7); во вторую пробирку — хлората калия  $\text{KClO}_3$  (или 1—2 кристаллика сухой соли); в третью — перхлората калия  $\text{KClO}_4$ . В каком случае произошло окисление иодида калия в нейтральной среде? (Эта реакция может служить для обнаружения иона  $\text{ClO}^-$  в отсутствие других более сильных окислителей.) Во вторую и третью пробирки добавить по 2—4 капли серной кислоты. В каком случае происходит реакция окисления  $\text{KI}$  в кислой среде?

**Запись данных опыта.** Что наблюдалось в каждом случае? Написать уравнения всех протекающих реакций, учитывая, что



ион  $I^-$  окисляется в  $I^0$ , а ионы  $ClO^-$  и  $ClO_3^-$  восстанавливаются в ион  $Cl^-$ . Сделать вывод о сравнительной окислительной способности анионов в ряду  $ClO^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ .

### Опыт 9. Контрольный

Получить у преподавателя небольшое количество сухой соли и растворить ее в воде. Используя известные реакции, установить: хлоридом, бромидом или иодидом является данная соль. Свои действия и наблюдаемые явления описать в лабораторном журнале. Написать уравнения протекающих реакций.

### РАБОТА № 26. СИНТЕЗ ХЛОРАТА КАЛИЯ $KClO_3$

**Приборы и реактивы.** Горелка. Асбестированная сетка. Колба Вюрца вместимостью 50 или 100 мл. Капельная воронка. Химический стакан вместимостью 50 мл. Стакан вместимостью 200 мл (широкий). Мензурка вместимостью 25 мл. Воронка Бюхнера. Насос водоструйный. Штатив металлический, фильтровальная бумага. Пипетка капельная, чашка фарфоровая. Перманганат калия. Лед. Растворы: гидроксида калия (50%-ный); хлороводородной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ); серной кислоты (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ).

**Выполнение работы.** Приготовить прибор для получения хлората калия (рис. 41). В колбу 1 насыпать небольшое количество перманганата калия, закрыть пробкой с вставленной в нее капельной воронкой 2 и газоотводной трубкой. Колбу укрепить в штативе на асбестированной сетке. В капельную воронку налить концентрированную хлороводородную кислоту (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ). В химический стакан 4 вместимостью 50 мл налить 10 мл насы-

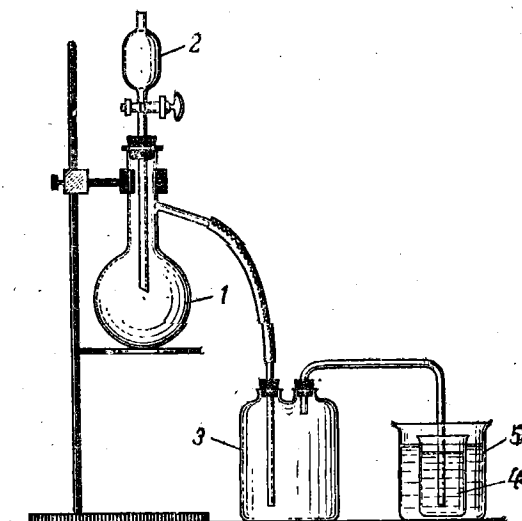


Рис. 41. Прибор для получения хлората калия: 1 — колба Вюрца; 2 — капельная воронка; 3 — предохранительная склянка; 4 — стакан со щелочью; 5 — стакан с водой.

щенного раствора едкого кали (50%-ный). Нагреть раствор почти до кипения и поставить в другой, более широкий стакан 5 с горячей водой, также нагретой до кипения. В колбу с  $KMnO_4$  приливать из воронки по каплям кислоту, газоотводную трубку опустить в горячий раствор щелочи и пропускать в него хлор 5—10 мин. Если ток хлора ослабевает, колбу осторожно подогреть. Наблюдать выпадение кристаллов хлората калия — бертолетовой соли. Вынуть газоотводную трубку из стакана со щелочью, охладить раствор с кристаллами и перенести их на воронку Бюхнера, в которую предварительно вложить фильтр. Кристаллы отфильтровать, на фильтре промыть небольшим количеством ледяной воды. Промытые кристаллы снять с воронки и высушить их на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Написать уравнение реакции взаимодействия хлора с гидроксидом калия при нагревании. Какое вещество получается кроме хлората калия?

Исследовать окислительные свойства хлората калия. В маленький тигелек или фарфоровую чашку положить несколько кристалликов полученного препарата и осторожно добавить из пипетки 1—2 капли концентрированной серной кислоты. Что наблюдается? Повторить опыт с хлороводородной кислотой. Что наблюдается в этом случае? Написать уравнения протекающих реакций.

---

## ГЛАВА 13

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIA

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать электронные формулы атомов серы, селена и теллура в невозбужденном и возбужденном состояниях.
2. В какой степени окисления сера может быть: а) только окислителем, б) только восстановителем? Написать соответствующие электронные формулы. Привести примеры реакций.
3. В какой степени окисления сера может быть окислителем и восстановителем? Привести примеры соответствующих реакций.
4. Как изменяется потенциал ионизации и сродство к электрону в ряду  $S-Te-Po$ ? Чем это объясняется?
5. Молекула  $S_2$  парамагнитна. Написать ее электронную формулу. За счет перекрывания каких электронных орбиталей осуществляется связь в молекуле  $H_2S$ ?
6. Какие вещества будут получаться при взаимодействии  $FeS$ : а) с хлороводородной кислотой, б) с концентрированной азотной? Написать соответствующие уравнения.
7. Написать уравнения ступенчатой диссоциации сероводородной кислоты. Как будут смещаться равновесия при прибавлении: а) хлороводородной кислоты, б) нитрата свинца (II), в) щелочи?
8. Написать уравнения реакций гидролиза сульфидов:  $Al_2S_3$ ,  $Na_2S$ .

9. Написать формулы двух различных сульфидов, нерастворимых в воде и растворимых в кислой среде, и двух сульфидов, нерастворимых в нейтральной и кислой среде, и уравнения реакций их получения.

10. Написать уравнения реакций получения сернистого газа тремя различными способами. В каком состоянии гибридизации находится атом серы в молекуле  $\text{SO}_2$ ? Какова в связи с этим геометрическая структура молекулы?

11. Какие ионы получатся при пропускании  $\text{SO}_2$ : а) в чистую воду, б) в воду, содержащую  $\text{Cl}_2$ ? Написать соответствующие уравнения в ионном виде.

12. Какая соль  $\text{K}_2\text{SO}_3$  или  $\text{K}_2\text{SeO}_3$  имеет большую степень гидролиза в водном растворе одинаковой концентрации?

13. Написать графическую формулу тиосульфата натрия, указать степень окисления серы в этом соединении и объяснить его неустойчивость в кислой среде.

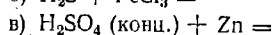
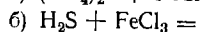
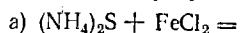
14. Можно ли в качестве осушителя для сероводорода, бромоводорода и иодоводорода применить концентрированную серную кислоту? Ответ мотивировать, написать соответствующие уравнения реакций.

15. Написать графические формулы дисульфата и пероксодисульфата натрия.

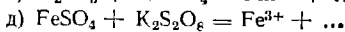
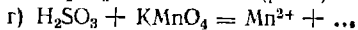
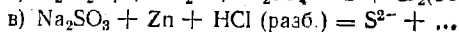
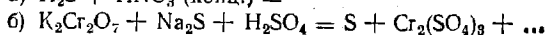
16. Написать уравнения реакций взаимодействия тиосульфата натрия: а) с хлороводородной кислотой, б) с хлорной водой.

17. Написать уравнение реакции взаимодействия пероксодисульфата натрия с сульфатом марганца (II) (реакция протекает с участием воды).

18. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций:



19. Дописать уравнения реакций и расставить коэффициенты:



### Примерный билет программированного контроля

1. К растворам данных солей прилили кислоту. В каких случаях наблюдается выделение газа?

1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2)  $\text{CuSO}_4$ , 3)  $\text{Na}_2\text{S}$ , 4)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 5)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

2. Какие продукты получаются при взаимодействии цинка с разбавленной серной кислотой?

1)  $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ , 2)  $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ , 3)  $\text{ZnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , 4)  $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ , 5)  $\text{ZnSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

3. Какой из приведенных сульфидов растворим в воде?

1)  $\text{CaS}$ , 2)  $\text{CuS}$ , 3)  $\text{ZnS}$ , 4)  $\text{CoS}$ , 5)  $\text{NiS}$ .

4. Чему равен эквивалент серы в соединении, содержащем 50% серы и 50% кислорода?

1) 32, 2) 8, 3) 16, 4) 4, 5) 5,33.

5. Указать тип гибридизации орбиталей Se в молекуле  $\text{H}_2\text{Se}$ :

1)  $sp$ , 2)  $sp^2$ , 3)  $sp^3$ , 4)  $sp^2d^3$ , 5) нет гибридизации.

### РАБОТА № 27. СЕРА

**Приборы и реактивы.** Пробирки цилиндрические. Тигель фарфоровый. Чашка фарфоровая. Стакан вместимостью 200 мл. Фарфоровый треугольник. Держатель для микропробирок. Прибор для получения сероводорода. Прибор для получения сернистого газа. Асбестированная сетка. Пинцет. Микро стаканчик. Фильтровальная бумага. Сера. Медь (проволока и стружка). Сульфид железа. Сульфит натрия. Цинк (гранулированный и порошок). Железо (проволока и стружка).

Персульфат калия (или аммония). Лакмусовая бумажка. Сероуглерод или бензол. Спирт этиловый. Растворы: бромной воды, иодной воды, сероводородной воды, сульфида натрия (конц.), иодида калия (0,1 н.), сульфата натрия (0,5 н.), нитрата ртути (I) (0,5 н.), азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>) (2 н.), хлороводородной кислоты (2 н., плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной кислоты (2 н. и 4 н., плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), сульфида аммония (0,5 н.), хлорида бария (0,5 н.), хлорида железа (III) (0,5 н.), перманганата калия (0,5 н.), дихромата калия (0,5 н.), сульфата марганца (0,5 н.), нитрата свинца (0,5 н.), нитрата серебра (0,1 н.), тиосульфата натрия (0,5 н.), сульфита натрия (0,5 н.), пероксодисульфата аммония (0,5 н.).

### Опыт 1. Сероводород и его свойства

#### а) Получение сероводорода и его горение

**Выполнение работы.** Пробирку, на  $\frac{1}{3}$  наполненную мелкими кусочками сернистого железа, закрепить в штативе. Добавить в нее 5—6 капель хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Быстро закрыть пробирку пробкой с отводной трубкой (см. рис. 22, д). Выделяющийся газ зажечь у конца отводной трубки. Над пламенем горящего газа подержать смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумажку. Объяснить изменение ее цвета.

**Запись данных опыта.** Отметить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций: а) получения сероводорода, б) его полного сгорания, в) взаимодействия с водой газа, полученного при горении сероводорода.

Указать, какая из этих реакций относится к окислительно-восстановительной.

#### б) Растворение сероводорода в воде

**Выполнение работы.** В пробирку с сульфидом железа (II) добавить 2—3 капли концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Закрывать пробирку пробкой с изогнутой трубкой (см. рис. 22, г). Выделяющийся сероводород направить в пробирку, на  $\frac{1}{3}$  наполненную нейтральным раствором лакмуса. Отметить и объяснить изменение цвета лакмуса, указав, что собой представляет водный раствор сероводорода. Написать уравнения диссоциации сероводородной кислоты и выражения констант диссоциации по 1-ой и 2-ой ступени. Выписать их числовые значения (см. Приложение, табл. 7).

#### в) Восстановительные свойства сероводорода

**Выполнение работы.** В две пробирки внести следующие растворы: в первую — 5 капель перманганата калия и 2 капли 2 н. серной кислоты, во вторую — столько же дихромата калия и той же кислоты. В каждую из пробирок добавлять по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора и его помутнения вследствие выделения серы.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что  $\text{MnO}_4^-$ -ион переходит в ион  $\text{Mn}^{2+}$ , а  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ион — в  $2\text{Cr}^{3+}$ -иона.

### Опыт 2. Получение малорастворимых сульфидов

**Выполнение работы.** В две пробирки внести отдельно по 3—4 капли растворов сульфата марганца и нитрата свинца. В каждый раствор добавить по 2—4 капли сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадков сульфида марганца и сульфида свинца. К полученным осадкам прибавить по 2—3 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Какой сульфид растворился? Возможно ли его образование в кислой среде?

В две другие пробирки с растворами тех же солей марганца и свинца добавить по 3—4 капли сероводородной воды. В каком случае образование осадка не наблюдалось? Почему?

**Запись данных опыта.** Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения сульфидов марганца и свинца. Указать их цвет. Написать уравнение реакции растворения  $\text{MnS}$  в кислоте. Пользуясь значениями  $\text{PP}_{\text{MnS}}$  и  $\text{PP}_{\text{PbS}}$  (см. Приложение, табл. 8), а также правилом произведения растворимости, объяснить: а) различные результаты действия  $\text{H}_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  на соль марганца; б) образование осадка  $\text{PbS}$  в обоих случаях. (Образование черного осадка  $\text{PbS}$  может служить реакцией обнаружения иона  $\text{S}^{2-}$ .)

### Опыт 3. Полисульфид натрия и его свойства

**Выполнение работы.** *Опыт проводить под тягой!* (2—3 студента на одном приборе). В микро стаканчик с концентрированным раствором сульфида натрия (8—10 мл) внести немного мелко растертой серы, предварительно смоченной спиртом, и осторожно кипятить, нагревая маленьким пламенем горелки, до изменения окраски раствора. Отделить раствор полученного полисульфида натрия от непрореагировавшей серы центрифугированием или отстаиванием, 5—6 капель прозрачного раствора перенести пипеткой в чистую пробирку.

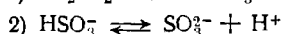
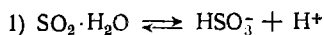
К раствору добавлять по каплям 2 н. хлороводородной кислоты до кислой реакции (проба лакмусовой бумажкой). Через некоторое время отметить появление серы в коллоидном состоянии. Написать графические формулы сульфида и простейшего полисульфида.

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций получения полисульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}_x$  и его разрушения в кислой среде (реакцию диспропорционирования), учитывая, что сера в степени окисления I переходит в  $\text{S}^0$  и  $\text{S}^{2-}$ -ион.

#### Опыт 4. Получение диоксида серы и его растворение в воде

**Выполнение работы.** Приготовить две пробирки: одну с раствором нейтрального лакмуса, другую — с дистиллированной водой. Микроколбу или пробирку наполнить на  $\frac{1}{8}$  ее объема кристаллами сульфата натрия, добавить 6—8 капель 4 н. раствора серной кислоты и быстро закрыть пробкой с отводной трубкой (см. рис. 22, з). Выделяющийся газ пропустить в пробирки с нейтральным лакмусом и дистиллированной водой в течение 2—3 мин. Если выделение газа идет недостаточно энергично, пробирку осторожно подогреть. Полученный раствор  $\text{SO}_2$  в воде сохранить для опыта 5. На какие свойства водного раствора  $\text{SO}_2$  указывает окраска лакмуса?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций получения сернистого газа, его взаимодействия с водой, протекающего с образованием гидрата  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и схему равновесия в полученном растворе:



Как сместится это равновесие при добавлении щелочи?

#### Опыт 5. Окислительные и восстановительные свойства соединений серы (IV)

##### а) Окислительные и восстановительные свойства $\text{SO}_2$

**Выполнение работы.** В две пробирки, из которых одна с сероводородной, другая с иодной водой (по 3—5 капель), добавить по несколько капель полученного в опыте 4 водного раствора  $\text{SO}_2$ . Отметить происходящие изменения в растворах.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения соответствующих реакций и указать, какие свойства проявляет диоксид серы в том и другом случае.

##### б) Восстановительные свойства $\text{SO}_3^{2-}$ -иона

**Выполнение работы.** В пробирку, содержащую 5—6 капель раствора перманганата калия и 3—4 капли 2 н. раствора хлороводородной кислоты, прибавить несколько кристалликов сульфата натрия. Отметить обесцвечивание раствора в связи с переходом иона  $\text{MnO}_4^-$  в ион  $\text{Mn}^{2+}$ . (Данная реакция может служить реакцией открытия иона  $\text{SO}_3^{2-}$  в отсутствие других восстановителей.) В какое соединение при этом перешел сульфит натрия? Учитывая, что сульфит бария растворим в азотной кислоте, а сульфат бария нерастворим, убедиться в переходе иона  $\text{SO}_3^{2-}$  в ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , для чего в полученный раствор добавить 1—2 капли 2 н. азотной кислоты и столько же раствора хлорида бария. Какое соединение выпало в осадок? Отметить наблюдаемые явления и написать уравнения всех протекающих реакций.

### Опыт 6. Дегидратирующие свойства серной кислоты

**Выполнение работы.** На листочке фильтровальной бумаги с помощью стеклянной палочки сделать надпись 2 н. раствором серной кислоты. Бумагу просушить, держа высоко над пламенем горелки. Отметить и объяснить почернение бумаги. Какое свойство проявляет концентрированная серная кислота в этом опыте?

### Опыт 7. Взаимодействие серной кислоты с металлами

#### а) Взаимодействие разбавленной серной кислоты с металлами

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 5—8 капель 2 н. раствора серной кислоты и по 2—3 кусочка металлов: в первую — цинка, во вторую — железа, в третью — меди. Если реакция идет медленно, слегка подогреть пробирки небольшим пламенем горелки.

**Запись данных опыта.** В каком случае реакция не идет? Почему? Написать уравнения протекающих реакций. Какой элемент в этих реакциях является окислителем?

#### б) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с медью

**Выполнение работы.** В тигелек поместить 1—2 кусочка медной стружки и прилить 5—10 капель концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). Тигель нагреть на асбестированной сетке небольшим пламенем горелки. Влажную синюю лакмусовую бумажку поднести к выделяющемуся газу. Отметить изменение окраски лакмусовой бумажки. По запаху (*осторожно!*) определить, какой газ выделяется.

Содержимое тигля выпарить, охладить и растворить, прибавив в тигель 8—10 капель дистиллированной воды. Перенести пипеткой некоторое количество раствора в чистую пробирку. Отметить окраску раствора. Для какого иона характерна эта окраска?

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Ответить на поставленные вопросы. Написать уравнение реакции и указать, какой элемент в молекуле серной кислоты является окислителем?

#### в) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с цинком

**Выполнение работы.** В тигелек поместить немного цинковой пыли и налить 5—10 капель концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). Тигель нагреть небольшим пламенем горелки. К выделяющемуся газу над тиглем поднести фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата или нитрата свинца. Объяснить появление темного пятна на этой бумаге.

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций взаимодействия концентрированной серной кислоты с цинком с образованием: а) сернистого газа; б) серы; в) серобородорода.

**Опыт 8. Различная растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте**

**Выполнение работы.** В двух пробирках получить обменной реакцией сульфит и сульфат бария, для чего взять по 3—4 капли растворов соответствующих солей. Наблюдать образование осадков в обеих пробирках. Сравнить растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте, добавив в обе пробирки по 1—2 капли 2 н. азотной кислот. Что наблюдается? Можно ли этой реакцией различить ионы  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций получения сульфата и сульфита бария и растворения последнего в кислоте.

**Опыт 9. Тиосульфат натрия и его свойства**

*а) Неустойчивость тиосульфата в кислой среде*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 5—6 капель раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 3—4 капли 2 н. серной кислоты.

**Запись данных опыта.** Отметить выпадение серы. По запаху определить, какой газ выделился. Привести графическую формулу тиосульфата натрия. Написать уравнение реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой. Указать окислитель и восстановитель.

*б) Восстановительные свойства тиосульфата натрия*

**Выполнение работы.** В две пробирки внести отдельно по 5—6 капель бромной и иодной воды. В обе пробирки добавить по несколько капель тиосульфата натрия до обесцвечивания растворов.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что бром окисляет тиосульфат до сульфата, при этом в реакции участвует вода. (Выделяющаяся сера является продуктом побочной реакции.) Иод окисляет тиосульфат до тетраионата  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . В какую степень окисления переходит при этом бром и иод? Может ли хлорная вода окислить тиосульфат натрия? Ответ мотивировать.

**Опыт 10. Окислительные свойства пероксодисульфатов**

*а) Окисление иодида калия*

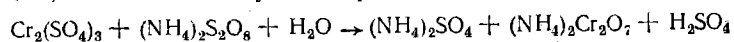
**Выполнение работы.** В пробирку с раствором иодида калия (3—4 капли) прибавить столько же раствора пероксодисульфата аммония. Отметить изменение окраски раствора. Написать уравнение реакции.



### б) Окисление сульфата хрома (III)

**Выполнение работы.** В пробирку с растворами сульфата хрома (III) (3—4 капли) и серной кислоты (2—3 капли) добавить 1—2 капли нитрата серебра в качестве катализатора, раствор нагреть на маленьком пламени горелки. В горячий раствор внести 2—3 кристаллика пероксодисульфата калия или аммония и снова нагреть смесь до изменения окраски.

**Запись данных опыта.** Написать графическую формулу пероксодисульфата аммония, расставить коэффициенты в уравнении реакции, написав схему электронного баланса:



### Опыт 11. Контрольный

Получить у преподавателя сухую соль, растворить ее в дистиллированной воде и размешать стеклянной палочкой. Установить любыми известными вам реакциями, является ли данная соль сульфитом, сульфатом, тиосульфатом или сульфидом. (В каждом отдельном случае брать 5—6 капель исходного раствора.)

Описать методику работы и наблюдаемые явления, на основании которых делается вывод о присутствии или отсутствии каждого иона. Записать уравнения реакций.

### РАБОТА № 28. СИНТЕЗ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

**Приборы и реактивы.** Весы техно-химические. Сетка асбестированная. Воронка Бюхнера с водоструйным насосом. Водяная баня. Фарфоровая чашка. Воронка для фильтрации диаметром 3 см. Коническая колба или химический стакан вместимостью 100 мл. Мензурка вместимостью 50 мл. Стеклянная палочка. Часовое стекло. Пипетка. Фильтровальная бумага. Сульфит натрия кристаллический. Сера — мелкий порошок или серный цвет. Спирт этиловый. Растворы: хлорной воды, бромной воды, хлороводородной кислоты (2 н.), нитрата серебра (0,1 н.).

**Выполнение работы.** Отвесить на техно-химических весах (на фильтровальной бумаге или на часовом стекле) 6 г сульфита натрия и поместить его в коническую колбочку или химический стакан на 100 мл. Отмерить мензуркой 30 мл дистиллированной воды и прилить ее к сульфиту натрия. Колбочку или стакан поставить на асбестированную сетку на кольцо штатива и нагреть раствор на небольшом пламени горелки до полного растворения сульфита. Отвесить на весах 3 г серы в виде серного цвета или мелкого порошка. Смочив серу несколькими каплями спирта, перенести ее в колбочку с раствором сульфита натрия, хорошо размешать стеклянной палочкой и нагревать суспензию небольшим пламенем горелки 10—15 мин, пока почти вся сера не растворится. Если объем раствора сильно уменьшится, добавить воду. Полученный горячий раствор отфильтровать от избытка серы через маленький фильтр в фарфоровую чашку, поставить на водяную баню и упарить до начала кристаллизации. Дать раствору

остыть. Если получился пересыщенный раствор, и кристаллы не образуются, бросить в раствор маленький кристаллик тиосульфата натрия, чтобы вызвать кристаллизацию. Полученные кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера, перенести на фильтровальную бумагу и просушить между ее листами, перемешивая стеклянной палочкой. Сухие кристаллы взвесить и определить выход (в %) по отношению к количеству взятого сульфита натрия. Растворить в пробирке несколько кристалликов полученного тиосульфата и исследовать его некоторые свойства: 1) неустойчивость тиосульфата в кислой среде, 2) восстановительные свойства тиосульфата (опыт 10, а и б). Написать уравнения протекающих реакций и графическую формулу тиосульфата натрия.

## ГЛАВА 14

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VA

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать уравнения реакций получения азота: а) восстановлением нитрата калия железом; б) разложением нитрита аммония; в) окислением аммиака. В каждом случае указать окислитель и восстановитель.
2. Дать электронную формулу внешнего уровня в атомах азота, фосфора и мышьяка в невозбужденном и возбужденном состояниях.
3. Учитывая, что молекула азота диамагнитна, дать ее электронную конфигурацию на основе метода ВС и метода МО. Сколько связей в молекуле  $N_2$  и каков их характер?
4. Учитывая относительную электроотрицательность атомов F, Cl, Na и N, указать смещение электронных пар и соответственно степень окисления каждого элемента в молекулах  $NF_3$ ,  $NCl_3$ ,  $N_2N$ . Как будут идти реакции взаимодействия указанных нитридов с водой? Написать соответствующие уравнения.
5. Действием каких веществ на: а) азот; б) соль аммония; в) азотную кислоту; г) нитрид алюминия можно получить аммиак? Написать соответствующие уравнения реакций.
6. Какой тип гибридизации атомных орбиталей азота имеет место при образовании молекулы аммиака. Какую геометрическую форму в связи с этим имеет эта молекула? Дать схему перекрывания электронных облаков.
7. Учитывая, что молекула  $NH_3$  — лучший акцептор протона  $H^+$ , чем молекула  $H_2O$ , написать схему равновесия имеющегося в водном растворе аммиака и выражение константы этого равновесия.
8. Сколько связей и каков их характер (ковалентный, ионный, донорно-акцепторный) в молекуле  $NH_3$ ? В ионе  $NH_4^+$ ? Дать их электронные схемы. Какова ковалентность азота в ионе  $NH_4^+$ ?
9. Объяснить образование молекулы  $NH_4Cl$  из аммиака и хлорида водорода. Какой характер связи между атомами в этой молекуле? Какой элемент является комплексобразователем? Донором? Акцептором? Лигандами?
10. Написать уравнения реакций, характерных для аммиака: присоединения, замещения, окисления, комплексобразования.
11. Написать уравнение реакции взаимодействия аммиака с фосфорной кислотой в молекулярном и ионном виде.

12. Написать уравнения реакций термического разложения нитрита, нитрата и карбоната аммония.

13. Написать уравнения реакций гидролиза: а) хлорида аммония, б) карбоната аммония.

14. Написать формулы оксидов азота в степени окисления +I, +II, +III, +IV, +V и уравнения реакций их получения.

15. Написать электронные схемы молекул  $N_2O$  на основе метода ВС и NO на основе метода МО. Какова ковалентность каждого атома азота в молекуле  $N_2O$ ? Пара- или диамагнитна молекула NO? Чем это объясняется?

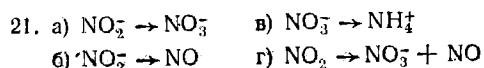
16. Какие из оксидов азота будут реагировать с KOH? Написать соответствующие уравнения реакций.

17. Написать уравнения последовательных реакций промышленного способа получения азотной кислоты из аммиака.

18. Дать электронную схему молекулы азотной кислоты, учитывая возможный ковалентный и донорно-акцепторный характер связи между атомами. Чему равна ковалентность азота в молекуле азотной кислоты?

19. Написать уравнения реакций взаимодействия: а) концентрированной  $HNO_3$  с серебром и фосфором; б) разбавленной  $HNO_3$  с медью и магнием.

20. Написать уравнения реакций термического разложения нитратов натрия, меди и ртути (II).



Какими реакциями можно осуществить указанные выше превращения? Написать соответствующие уравнения в молекулярной форме.

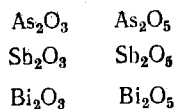
22. Написать ряд уравнений последовательных реакций, протекающих при получении фосфора из природного фосфата кальция.

23. Написать уравнения реакций гидролиза хлорида и иодида фосфора (III).

24. Написать эмпирические и графические формулы кислот: а) фосфорной, б) дифосфорной, в) фосфористой, учитывая, что последняя двуосновна. Какова ковалентность фосфора в каждом случае? Какова его степень окисления.

25. Как изменяется электроотрицательность атомов мышьяка, сурьмы и висмута и как в связи с этим изменяются прочность и восстановительная способность соединений  $AsH_3$ ,  $SbH_3$  и  $BiH_3$ ?

26. Какой из указанных ниже оксидов проявляет наиболее основные свойства? Какой наиболее кислотные? Какой из них является более сильным окислителем, какой наиболее сильным восстановителем?



Какие факторы влияют на изменение этих свойств?

27. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций: а) получения гидроксидов  $As^{+III}$ ,  $Sb^{+III}$ ,  $Bi^{+III}$ ; б) взаимодействия этих гидроксидов с избытком кислоты и щелочи.

Какие свойства проявляют указанные гидроксиды?

28. При взаимодействии  $Na_3AsO_4$  с  $H_2S$  в присутствии хлороводородной кислоты кроме  $As_2S_3$  получается также  $As_2S_5$  и сера. Объяснить это явление, написав уравнения двух соответствующих реакций.

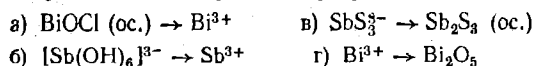
29. Написать формулы хлорида оксосурьмы (III) и нитрата оксовисмута (III) и уравнения реакций их образования при гидролизе соответствующих солей.

30. Какие элементы подгруппы мышьяка в степени окисления +III образуют тиосоли? Написать формулы этих тиосолей, их названия и уравнения реакций и их получения взаимодействием соответствующих хлоридов с избытком сульфида аммония.

31. В чем можно растворить а)  $Sb(OH)_3$  и  $Bi(OH)_3$ ? б)  $Sb_2S_3$  и  $Bi_2S_3$ ? Написать соответствующие уравнения.

32. В растворе находятся ионы  $Sb^{3+}$  и  $Bi^{3+}$ . Действием каких реактивов можно разделить эти ионы? Написать соответствующие уравнения.

33. Как осуществить следующие превращения?



Написать уравнения указанных выше процессов в молекулярной форме.

34. Дописать уравнения и подобрать коэффициенты:



### Примерный билет программированного контроля

1. Какое из указанных ниже веществ преимущественно получается при взаимодействии цинка с избытком разбавленной азотной кислоты?

1)  $NH_3$ ; 2)  $NO_2$ ; 3)  $H_2$ ; 4)  $NH_4NO_3$ ; 5)  $NO$ .

2. Действием избытка каких веществ можно разделить ионы  $Sb^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  при их совместном присутствии в растворе?

1)  $H_2SO_4$  (разб.); 2)  $NaOH$ ; 3)  $H_2S$ ; 4)  $(NH_4)_2S$ ; 5)  $Na_2SO_4$ .

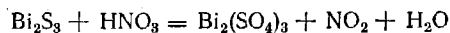
3. Какие вещества получатся при действии  $H_2O$  на  $Mg_3N_2$ ?

1)  $N_2$  и  $Mg(OH)_2$ ; 2)  $NH_3$  и  $MgO$ ; 3)  $MgO + NO + H_2$ ; 4)  $NH_3 + Mg(OH)_2$ ;  
5)  $N_2O_3 + H_2Mg$ .

4. В водном растворе какого из указанных веществ при одинаковой молярной концентрации и одинаковой температуре рН имеет наименьшее значение?

1)  $Bi(NO_3)_3$ ; 2)  $SbCl_3$ ; 3)  $Na_3PO_4$ ; 4)  $AsCl_3$ ; 5)  $PbCl_2$ .

5. Определить сумму всех коэффициентов правой и левой частей равенства в реакции:



1) 48; 2) 18; 3) 72; 4) 12; 5) 62.

### РАБОТА № 29. АЗОТ

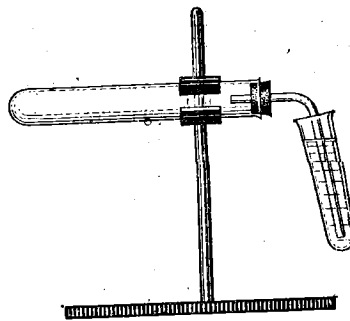
**Приборы и реактивы.** Прибор для получения оксида азота (II). Кристаллизатор или фарфоровая чашка. Тигель фарфоровый. Микроколба. Лучина. Стеклянная палочка. Нитрат свинца. Ацетат аммония. Нитрат калия. Хлорид аммония. Сульфат аммония. Магний — порошок. Нитрит калия. Нитрат серебра. Медь (стружка). Гашеная известь. Индикаторы: красная лакмусовая бумажка, фенолфталеин, лакмус красный. Растворы: бромной воды; хлорида аммония (0,5 н., насыщенный); нитрита калия (0,5 н., насыщенный); иодида калия (0,1 н.); сульфата алюминия (0,5 н.); перманганата калия (0,5 н.); дихромата калия (0,5 н.); азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup> и 1,12 г/см<sup>3</sup>); серной кислоты (2 н.); хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); едкого натра (2 н.); аммиака (2 н. и 25%-ный).

#### Опыт 1. Получение аммиака, его взаимодействие с водой и хлороводородом

**Выполнение работы.** Поместить в фарфоровый тигелек по 3—4 микрошпателя сульфата аммония и гашеной извести. Стеклянной палочкой тщательно перемешать смесь и небольшое ее количество поместить в цилиндрическую пробирку (около  $\frac{1}{2}$  объема). Отметить запах аммиака. Пробирку укрепить в штативе, закрыв пробкой с отводной трубкой, конец которой опустить в коническую пробирку с водой около  $\frac{2}{3}$  объема (рис. 42). На слабом пламени

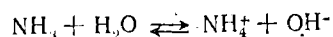
Рис. 42. Прибор для получения аммиака.

горелки нагревать смесь 3—5 мин, пропуская аммиак в воду, после чего пробирку с полученным раствором отставить, закрыть пробкой и сохранить для следующего опыта, а к отверстию отводной трубки поднести стеклянную палочку, смоченную концентрированной хлороводородной кислотой (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), влажную красную лакмусовую бумажку.



**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления и объяснить их. Написать уравнения реакций:

а) получения аммиака; б) взаимодействия аммиака с водой, приводящее частично к образованию иона аммония\*:



Процесс можно рассматривать как протонирование молекулы аммиака, так как последняя является лучшим акцептором протона, чем молекула воды.

### Опыт 2. Равновесие в водном растворе аммиака

**Выполнение работы.** Полученный в опыте 2 раствор аммиака разделить на две пробирки. В одну из них добавить одну каплю фенолфталеина. Отметить окраску раствора. На присутствие каких ионов она указывает? Добавить в раствор 3—4 микрошпателя хлорида аммония и размешать раствор. Как изменилась интенсивность окраски? Почему? К раствору аммиака во второй пробирке добавить 5—6 капель раствора сульфата алюминия. Отметить исчезновение запаха аммиака.

**Запись данных опыта.** Написать:

- а) схему равновесия в водном растворе аммиака (опыт 2);
- б) молекулярное и ионное уравнения реакции взаимодействия сульфата алюминия с водным раствором аммиака.

Указать, в каком направлении смещается равновесие в водном растворе аммиака при добавлении к нему хлорида аммония? Сульфата алюминия?

Как при этом изменяется концентрация компонентов данной равновесной системы:  $\text{OH}^-$ -иона,  $\text{NH}_4^+$ -иона,  $\text{NH}_3$ ? В каком направлении сместится равновесие данной системы при добавлении хлороводородной кислоты? Почему?

\* Ранее водный раствор аммиака обозначали формулой  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Правильнее выражать его формулой  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , так как в этом соединении существует водородная связь, и молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$  не обнаружено.

### Опыт 3. Восстановительные свойства аммиака

**Выполнение работы.** В три пробирки внести отдельно по 3—4 капли растворов: а) бромной воды; б) перманганата калия; в) дихромата калия. В каждую из пробирок добавить по 3—5 капель 25%-ного раствора аммиака. В каждом случае растворы слегка подогреть до изменения их окраски.

**Запись данных опыта.** Написать соответствующие уравнения реакций, учитывая, что в каждом случае аммиак в основном окисляется до молекулярного,  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до  $\text{MnO}_2$ , а  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Во всех случаях отметить изменение окраски растворов.

### Опыт 4. Гидролиз солей аммония

**Выполнение работы.** В три пробирки налить по 5—6 капель нейтрального раствора лакмуса. В каждую из пробирок отдельно добавить по 2—3 микрошпателя кристаллов хлорида, нитрата и ацетата аммония. Каждый раствор перемешать чистой стеклянной палочкой.

**Запись данных опыта.** Отметить изменение окраски лакмуса в каждом случае. Написать в молекулярном и ионном виде соответствующие уравнения реакций гидролиза\*.

### Опыт 5. Качественная реакция на $\text{NH}_4^+$ -ион

**Выполнение работы.** В пробирку внести 2—3 капли раствора соли аммония и добавить столько же 2 н. раствора едкого натра (или кали). Слегка нагреть пробирку и над ее отверстием подержать влажную красную лакмусовую бумажку. По запаху и по изменению цвета лакмусовой бумажки убедиться в выделении аммиака и образовании  $\text{OH}^-$ -иона.

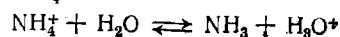
**Запись данных опыта.** Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции. Можно ли этой реакцией обнаружить  $\text{NH}_4^+$ -ион в присутствии солей  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ? Ответ мотивировать.

### Опыт 6. Получение оксида и диоксида азота и исследование их свойств

**Выполнение работы.** В маленький кристаллизатор или фарфоровую чашку налить воды. Коническую пробирку наполнить водой, закрыть отверстие пальцем и, перевернув вверх дном, поместить в кристаллизатор. Открывая под водой пробирку, следить, чтобы вода из нее не вылилась и в нее не проник воздух.

В микроколбочку с газоотводной трубкой (см. рис. 22, в) поместить 2—3 маленьких кусочка медной стружки и 2—4 капли

\* Реакцию гидролиза солей аммония можно рассматривать как реакцию депротонирования иона  $\text{NH}_4^+$ :



разбавленной азотной кислоты (плотность 1,12 г/см<sup>3</sup>). Колбочку укрепить в штативе вертикально и, если реакция идет недостаточно энергично, слегка подогреть маленьким пламенем горелки. Газоотводную трубку опустить в кристаллизатор и подвести под пробирку с водой. Заполнив пробирку выделяющимся газом примерно на  $\frac{3}{4}$  ее объема (в пробирке должна остаться вода), закрыть ее под водой пальцем, и, вынув из воды, перевернуть дном вниз. Открыв на 1—2 с отверстие пробирки, наблюдать побурение бесцветного газа. (Пробирку держать на белом фоне.) Закрыв пробирку пальцем, встряхнуть ее несколько раз до полного поглощения водой полученного бурого газа. Снова открыть пробирку и наблюдать побурение газа вторично и его растворение в воде при встряхивании. К полученному раствору добавить 1—2 капли нейтрального раствора лакмуса. Отметить изменение окраски и сделать вывод о реакции среды в растворе.

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций.

а) Получения оксида азота (II) взаимодействием меди с разбавленной азотной кислотой.

б) Окисления оксида азота (II) до диоксида и реакцию димеризации последнего.

Написать графические и электронные формулы этих оксидов. Чем объясняется легкая окисляемость NO и способность NO<sub>2</sub> к полимеризации?

в) Взаимодействия NO<sub>2</sub> с водой, сопровождающегося образованием азотной кислоты и оксида азота (II).

### Опыт 7. Оксид азота (+III) и соли азотистой кислоты

а) *Получение оксида азота (+III) и его разложение*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 3—4 капли насыщенного раствора нитрита калия и добавить одну каплю 2 н. раствора серной кислоты. Отметить появление в растворе голубой окраски N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который является ангидридом неустойчивости азотистой кислоты. Объяснить образование над раствором бурого газа.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций взаимодействия нитрита калия с серной кислотой, протекающего с образованием N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и распада образовавшегося оксида N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на NO и NO<sub>2</sub> (реакция диспропорционирования).

б) *Восстановительные и окислительные свойства нитритов*

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3—4 капли: в первую — иодида калия, во вторую — перманганата калия, в третью — дихромата калия. Во все пробирки добавить по 2—4 капли 2 н. раствора серной кислоты и 4—5 капель раствора нитрита калия.

**Запись данных опыта.** Отметить изменение окраски растворов в каждом случае. Написать уравнения протекающих реакций,

учитывая, что в первой пробирке нитрит калия восстанавливается до  $\text{NO}$ , во второй —  $\text{KMnO}_4$  переходит в сульфат марганца (II), в третьей  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — в сульфат хрома (III). В каком соединении переходит при этом нитрит калия? Указать, в каком случае он является окислителем, в каком восстановителем? Почему нитриты могут проявлять те и другие свойства?

Любой из указанных выше опытов можно использовать в качестве реакции открытия иона  $\text{NO}_2^-$  в присутствии иона  $\text{NO}_3^-$  (в отсутствие других восстановителей и окислителей).

#### Опыт 8. Окислительные свойства азотной кислоты

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 3—4 капли концентрированной азотной кислоты (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ) и маленький кусочек медной стружки. В другую пробирку внести 2 капли раствора азотной кислоты (плотность  $1,12 \text{ г/см}^3$ ) и 2 капли воды. Полученный раствор размешать стеклянной палочкой, после чего внести в него также кусочек медной стружки. Пробирку с разбавленной азотной кислотой слегка подогреть. Обе пробирки держать на белом фоне. Отметить различие течения реакций в обоих случаях.

**Запись данных опыта.** Какой газ выделяется в первой пробирке, какой — во второй? Написать уравнения соответствующих реакций. Чем объяснить легкое пожелтение выделяющегося газа во второй пробирке в начале реакции?

#### Опыт 9. Окислительные свойства нитратов

**Выполнение работы.** В тигелек поместить по 5—10 капель 0,5 н. раствора нитрата калия и концентрированного раствора щелочи. Добавить 2—3 микрошпателя порошка алюминия или магния. Поставить тигелек на асбестовую сетку и осторожно нагреть раствор (не кипятить!). В пары над тигельком внести влажную красную лакмусовую бумажку. По ее посинению и по запаху (осторожно!) убедиться в выделении аммиака. Этот опыт может служить реакцией открытия иона  $\text{NO}_3^-$  в отсутствие ионов  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+$ .

**Запись данных опыта.** Отметить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции окисления Mg или Al нитратом калия в щелочной среде, учитывая, что алюминий в сильно щелочной среде окисляется с образованием иона  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . В виде какого соединения в данном случае получается магний?

#### Опыт 10. Термическое разложение нитратов

Все нитраты при нагревании разлагаются с выделением свободного кислорода, вследствие чего в расплаве являются сильными окислителями. При этом нитраты щелочных металлов переходят в нитриты, а нитраты щелочноземельных и тяжелых металлов разлагаются с образованием их оксидов и диоксида азота. Нитраты



малоактивных металлов с положительным электродным потенциалом разлагаются с выделением металлов и также диоксида азота. Во всех случаях протекают внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

*а) Разложение нитрата калия*

**Выполнение работы.** В цилиндрическую пробирку поместить 3—4 кристаллика нитрата калия. Пробирку укрепить в штативе вертикально и нагревать на пламени горелки до расплавления соли и начала выделения пузырьков газа. Внести в пробирку тлеющую лучинку. Какой газ выделяется? Продолжать нагревание до полного прекращения выделения пузырьков газа. Доказать образование нитрита калия при разложении нитрата. Для этого по охлаждении пробирки внести в нее 4—6 капель воды и, помещивая стеклянной палочкой, растворить твердый остаток. По 2—3 капли полученного раствора внести в две пробирки, в одной из которых содержится 3—4 капли раствора иодида калия, подкисленного 2 каплями 2 н. серной кислоты, а в другой — 3—4 капли подкисленного раствора перманганата калия. Отметить, как изменилась окраска растворов в первом и во втором случае. Проверить, взаимодействует ли  $KNO_3$  с  $KI$ .

**Запись данных опыта.** Написать уравнения всех протекающих реакций.

*б) Разложение нитрата свинца*

**Выполнение работы.** В цилиндрическую пробирку поместить 1—2 микрошпателя сухой соли нитрата свинца. Пробирку укрепить в штативе горизонтально и осторожно нагреть. Наблюдать окраску выделяющихся газов.

**Запись данных опыта.** Сделать вывод о составе газообразных продуктов разложения нитрата свинца. Какой газ выделялся кроме кислорода? Какое вещество осталось в пробирке? Указать его цвет и написать формулу. Написать уравнение реакции разложения нитрата свинца. Указать окислитель и восстановитель.

*в) Разложение нитрата серебра*

**Выполнение работы.** В цилиндрическую пробирку поместить несколько кристалликов нитрата серебра. Пробирку укрепить в штативе горизонтально и на маленьком пламени горелки нагревать соль до полного разложения. Отметить окраску выделяющихся газообразных продуктов.

**Запись данных опыта.** Какие газы выделяются при разложении нитрата серебра? Написать уравнение реакции, учитывая, что кроме газообразных продуктов разложения получается металлическое серебро.

## Опыт 11. Контрольный

**Выполнение работы.** Получить у преподавателя сухую соль и растворить ее в небольшом количестве воды, хорошо перемешав стеклянной палочкой. Полученный раствор разлить в три чистые пробирки и известными вам характерными реакциями открытия установить присутствие или отсутствие ионов:  $\text{NH}_4^+$  — в первой пробирке,  $\text{NO}_2^-$  — во второй,  $\text{NO}_3^-$  — в третьей. Записать уравнения реакций и наблюдаемые явления, на основании которых в каждом случае делается вывод о наличии или отсутствии того или иного иона. По окончании анализа определить, какая соль была дана: соль аммония? нитрит? или нитрат?

## РАБОТА № 30. СИНТЕЗ НИТРИТА КАЛИЯ

**Приборы и реактивы.** Весы техно-химические. Тигель железный. Мешалка железная. Треугольник фарфоровый. Тигельные щипцы. Железная пластинка. Защитные очки. Колба вместимостью 200 мл. Стаканы химические 4 штуки. Ступка фарфоровая. Чашка фарфоровая. Водяная баня. Воронка обыкновенная. Воронка Бюхнера с колбой Бунзена для отсасывания. Тигель фарфоровый. Пробирки. Свинец гранулированный. Нитрат калия. Растворы: серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), азотной кислоты (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>), перманганат калия (0,5 н.).

**Выполнение работы.** В данной работе нитрит калия получается из нитрата калия при взаимодействии его со свинцом при температуре выше 400 °С. Операции, связанные с расплавлением солей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KNO}_2$  при высокой температуре, следует проводить в стеклозащитных очках. Горячие тигли с расплавом солей брать осторожно тигельными щипцами и ставить их только на асбестированную металлическую сетку или помещать на кольцо металлического штатива в фарфоровый треугольник. Написать уравнение протекающей реакции, учитывая, что свинец окисляется до  $\text{PbO}$ .

На техно-химических весах отвесить 15 г свинца. По уравнению реакции рассчитать соответствующее количество нитрата калия и отвесить его на весах в 1,5 раза больше рассчитанного. Отвешенный нитрат калия высыпать в железный тигель, помещенный на кольцо штатива в фарфоровый треугольник, и нагреть до расплавления. В расплав, продолжая нагревание, прибавлять небольшими порциями свинец, очень тщательно перемешивая массу железной мешалкой. Нагревание и перемешивание продолжать 30—40 мин, пока весь свинец не окислится. Горячий тигель взять тигельными щипцами, и полученную расплавленную массу осторожно тонким слоем разлить на приготовленную железную пластинку. После охлаждения полученный продукт небольшими порциями растереть в ступке в порошок и перенести в стакан, куда добавить 15—25 мл кипящей воды. Хорошо перемешать стеклянной палочкой (*осторожно! не разбить стакан*), дать раствору отстояться и декантировать его через фильтр в чистый стакан. (см. рис. 23).

Выщелачивание повторить 3—4 раза, каждый раз наливая указанное количество кипящей воды, размешивая раствор и декантируя его после отстаивания. После последнего выщелачивания весь осадок, содержащий оксид свинца, перенести вместе с раствором на фильтр и промыть 2—3 раза горячей водой. Фильтрат, содержащий нитрит калия и непрореагировавший нитрат калия, перелить в фарфоровую чашку и упарить на водяной бане до объема не более 25—20 мл. После охлаждения раствор нитрита калия осторожно слить в другую фарфоровую чашку. Кристаллы непрореагировавшего нитрата калия перенести на воронку Бюхнера, удалить остатки жидкости и, высушив между листами фильтровальной бумаги, сдать лаборанту. Раствор нитрата калия в чашке выпарить досуха на водяной бане, после чего чашку поместить на кольцо штатива на сетку и полученную массу расплавить на сильном огне. Горячий расплав осторожно вылить на железный лист. По охлаждении разбить полученный плав на кусочки, взвесить и определить выход  $KNO_2$  по свинцу (в %).

Приготовить небольшое количество раствора и исследовать свойства полученного нитрита калия, проделав известные реакции 1) подействовать на него концентрированной серной кислотой, 2) восстановить им перманганат калия в кислой среде, 3) окислить им иодид калия.

Во всех случаях отметить наблюдаемые явления и написать уравнения протекающих реакций.

#### РАБОТА № 31. ФОСФОР

**Приборы и реактивы.** Тигель. Водяная баня. Стеклянные палочки. Платиновая проволока. Фосфор красный. Фосфид кальция. Фосфат натрия. Дигидрофосфат натрия. Гидрофосфат натрия-аммония. Нитрат кобальта. Оксид меди. Хлорид (или бромид) фосфора (V). Хлорид фосфора (III). Индикаторы: лакмусовая бумажка (синяя), лакмус (нейтральный раствор). Растворы: азотной кислоты (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ), хлороводородной кислоты (4 н.), хлорида кальция (0,5 н.), гидрофосфата натрия (0,5 н.), хлорида железа (III) (0,5 н.), сульфата алюминия (0,5 н.), ацетата натрия (0,5 н.), молибденовой жидкости (насыщенный раствор молибдата аммония, подкисленный концентрированной азотной кислотой), нитрата ртути (II).

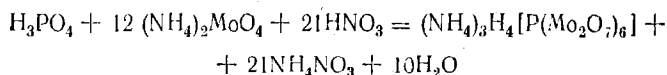
#### Опыт 1. Получение фосфина

**Выполнение работы.** *Опыт следует проводить под тягой, так как фосфин весьма ядовит!* В тигелек поместить 15 капель 4 н. раствора хлороводородной кислоты и пинцетом внести 2—3 маленьких кусочка фосфида кальция  $Ca_3P_2$ . Отметить выделение газа и воспламенение его на воздухе.

**Запись данных опыта.** При взаимодействии фосфида кальция  $Ca_3P_2$  с кислотой получается главным образом газообразный фосфористый водород  $PH_3$  (фосфин) и частично жидкий фосфористый водород  $P_2H_4$  (дифосфан). Написать уравнения реакций взаимодействия фосфида кальция с хлороводородной кислотой и горения фосфористого водорода.

## Опыт 2. Получение ортофосфорной кислоты

**Выполнение работы.** Внести в пробирку небольшое количество красного фосфора (не больше одного микрошпателя) и прибавить 3—5 капель концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>). Пробирку закрепить в штативе наклонно и слегка подогреть маленьким пламенем до начала выделения газа. После чего нагревание прекратить. После охлаждения пробирки провести характерную реакцию на ион  $\text{PO}_4^{3-}$  с молибдатом аммония, протекающую по уравнению



Для этого в цилиндрическую пробирку внести 5—6 капель насыщенного раствора молибдата аммония, подкисленного азотной кислотой, (молибденовой жидкости) и прибавить к нему каплю полученного в опыте раствора. Пробирку с раствором нагреть на водяной бане. Выпадение желтого осадка подтверждает получение ортофосфорной кислоты. Данная реакция является качественной реакцией открытия иона  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**Запись данных опыта.** Написать:

- уравнение реакции получения ортофосфорной кислоты, учитывая, что при этом выделяется оксид азота (II);
- уравнения ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты;
- уравнение реакции обнаружения иона  $\text{PO}_4^{3-}$  действием молибдата аммония.

## Опыт 3. Ортофосфаты некоторых металлов

### а) Получение гидрофосфата кальция

**Выполнение работы.** Внести в пробирку по 4—5 капель растворов хлорида кальция и гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

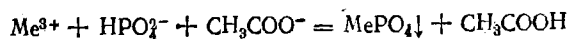
**Запись данных опыта.** Отметить цвет выпавшего осадка. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

### б) Осаждение фосфата железа и алюминия в присутствии ацетата натрия

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 3—4 капли растворов солей: в первую — хлорида железа (III), во вторую — хлорида или сульфата алюминия. Добавить в каждую из пробирок по 2—3 капли растворов ацетата натрия и гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Отметить цвета выпавших осадков.

**Запись данных опыта.** В данном случае в растворах солей алюминия и железа (III), буферированных ацетатом натрия, получа-

ются средние фосфаты этих металлов, нерастворимые в уксусной кислоте:



Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

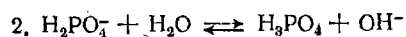
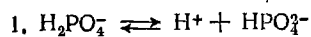
#### Опыт 4. Гидролиз некоторых соединений фосфора

##### а) Гидролиз ортофосфатов натрия

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 5—6 капель раствора нейтрального лакмуса. Одну пробирку оставить как контрольную, во вторую добавить 3—4 кристалла фосфата натрия, в третью — столько же дигидрофосфата натрия. Содержимое второй и третьей пробирок тщательно размешать чистыми стеклянными палочками до полного растворения солей. Отметить изменение окраски лакмуса по сравнению с окраской в контрольной пробирке.

**Запись данных опыта.** На увеличение концентрации каких ионов указывает изменение окраски лакмуса при растворении фосфата натрия и дигидрофосфата натрия? Написать уравнение первой ступени гидролиза фосфата натрия в молекулярной и ионной форме.

Кислотность раствора  $NaH_2PO_4$  обусловлена тем, что из двух реакций:



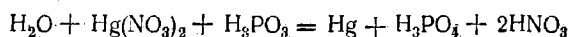
первая — диссоциация  $H_2PO_4^{2-}$ -иона — протекает более интенсивно, чем гидролиз этого иона, так как сопровождается образованием более слабого электролита  $HPO_4^{2-}$  по сравнению с  $H_3PO_4$  ( $K_{\text{дис.}} HPO_4^{2-} = 4,5 \cdot 10^{-12}$ ;  $K_{H_3PO_4} = 7,9 \cdot 10^{-3}$ ).

##### б) Гидролиз галогенидов фосфора

**Выполнение работы.** В пробирку поместить 3—5 капель хлорида или бромиды фосфора (V) и добавить столько же дистиллированной воды. Отметить выделение газа. Поднести к отверстию пробирки синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой. Отметить изменение цвета лакмусовой бумажки. Испытать действие насыщенного раствора молибдата аммония на полученный раствор, как было указано в опыте 2. Что наблюдается?

Повторить опыт с галогенидом фосфора (III). В этом случае при гидролизе вместе с галогеноводородом получается фосфористая кислота  $H_3PO_3$ . Обнаружить фосфористую кислоту можно, добавив в пробирку с полученным раствором 2—3 капли раствора соли  $Hg(NO_3)_2$ . Выпадение серого осадка — мелко раздробленной

металлической ртути — указывает на присутствие в растворе фосфористой кислоты:



**Запись данных опыта.** Какие продукты получились при гидролизе галогенида фосфора (V) и какие — при гидролизе галогенида фосфора (III)? Написать уравнения реакций гидролиза.

#### Опыт 5. Получение перлов фосфатов

**Выполнение работы.** Положить отдельно на фильтровальную бумагу или стеклышко кристаллы двойной соли гидрофосфата натрия-аммония  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , растертого в порошок нитрата кобальта (II) и порошкообразного оксида меди. Нагреть пламенем горелки платиновую проволочку с петлей на конце. Нагретой проволочкой коснуться кристалликов соли и снова нагреть ее до расплавления приставших кристалликов. Наблюдать разложение соли, сопровождающееся выделением аммиака, паров воды и образованием перла метафосфата натрия. Горячим перлом слегка коснуться порошка соли кобальта и снова нагреть его в окислительном пламени горелки. Отметить цвет полученного перла в горячем состоянии и по охлаждении.

Очистить платиновую проволочку и повторить опыт, взяв вместо соли кобальта оксид меди.

**Примечание.** Для очистки платиновой проволоки слегка ударить по перлу стеклянной палочкой или раскрошить его рукой. После этого проволочку прокалить в пламени горелки и промыть хлороводородной кислотой.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: а) разложения гидрофосфата натрия-аммония, б) взаимодействия оксида меди с метафосфатом натрия, протекающего с образованием двойной соли ортофосфорной кислоты  $\text{CuNaPO}_4$ , в) взаимодействия нитрата кобальта с метафосфатом натрия, протекающего с образованием двойной соли  $\text{CoNaPO}_4$  и неустойчивого оксида  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

#### РАБОТА № 32. СУРЬМА. ВИСМУТ

**Приборы и реактивы.** Пробирки. Тигель фарфоровый. Стеклянные палочки. Сурьма и висмут (твердые или порошок). Висмутат натрия. Растворы: хлорида сурьмы (0,5 н., насыщенный), едкого натра (0,5 н. и 2 н.), хлороводородной кислоты (2 н., плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>, 2 н.), серной кислоты (2 н.), сульфида аммония или натрия (0,5 н.), нитрата висмута (0,5 н.), хлорида висмута (0,5 н.), хлорида олова (II) (0,5 н.), сульфата марганца (0,5 н.), иодида калия (0,1 н.), перманганата калия (0,5 н.), сероводородной воды, бромной воды.

#### Опыт 1. Взаимодействие сурьмы и висмута с азотной кислотой

**Выполнение работы.** В две цилиндрические пробирки отдельно внести по 2—3 крупинки металлических сурьмы и висмута. В пробирку с сурьмой добавить 4—5 капель азотной кислоты

(плотность  $1,4 \text{ см}^3$ ). В пробирку с висмутом — столько же 2 н. раствора азотной кислоты. (Концентрированная азотная кислота пассивирует висмут). Пробирки закрепить в штативе и поочередно осторожно нагреть. Наблюдать растворение металлов и выделение газов.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций, учитывая, что образуется соответственно сурьмяная кислота  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  (в действительности полученное белое вещество имеет более сложный состав —  $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) и нитрат висмута (III). Азотная кислота в обоих случаях восстанавливается до  $\text{NO}$ .

### Опыт 2. Гидроксиды сурьмы (III) и висмута (III) и их свойства

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 3—4 капли раствора хлорида сурьмы (III), в две другие — столько же раствора нитрата висмута. Во все четыре пробирки прибавить по 3—5 капель 2 н. раствора щелочи до выпадения осадков. В одну из пробирок с осадком гидроксида сурьмы добавить несколько капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, в другую — щелочи. Наблюдать растворение осадков в обоих случаях. Прodelать аналогичные опыты с гидроксидом висмута, заменив хлороводородную кислоту азотной. В обоих ли случаях растворился осадок  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ?

**Запись данных опыта.** Отметить наблюдаемые явления во всех случаях и сделать вывод о свойствах гидроксидов сурьмы и висмута. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения указанных гидроксидов и их взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в избытке щелочи гидроксид сурьмы образует комплексный анион  $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^{3-}$  — гексагидроксоистат (III). В какой среде наиболее устойчив этот анион? В какой среде устойчив катион  $\text{Sb}^{3+}$ ?

### Опыт 3. Гидролиз солей сурьмы (III) и висмута (III)

**Выполнение работы.** В две пробирки отдельно внести по 3—5 капель 0,5 н. растворов хлоридов сурьмы и висмута. К каждому из растворов добавить по 5—10 капель воды. Размешать растворы стеклянной палочкой, наблюдать их помутнение и дальнейшее выпадение осадков основных солей. (Чтобы осадок выпал быстрее, следует потереть концом палочки о стенку пробирки, что ускоряет процесс кристаллизации).

**Запись данных опыта.** Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций гидролиза хлоридов сурьмы и висмута, протекающих с образованием основных солей  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , которые, отщепляя воду, переходят в хлорид оксосурьмы  $\text{SbOCl}$  и хлорид оксовисмута  $\text{BiOCl}$ . Которая из солей гидролизована сильнее? Ответ мотивировать.

#### Опыт 4. Сульфиды сурьмы (III) и висмута (III) и их свойства

##### а) Получение сульфида и тиосоли сурьмы (III)

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором хлорида сурьмы (1—2 капли) добавить 5—8 капель сероводородной воды. Отметить цвет образовавшегося осадка сульфида сурьмы. (Эта реакция может служить качественной реакцией обнаружения иона  $Sb^{3+}$  в отсутствие ионов висмута и других металлов, дающих трудно-растворимые сульфиды в кислой среде.) Дать осадку отстояться и, удалив пипеткой или кусочком фильтровальной бумаги избыток жидкости, добавить к нему 4—5 капель сульфида аммония или натрия. Перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и наблюдать растворение осадка, протекающее с образованием соли тиосурьмянистой кислоты  $(NH_4)_3SbS_3$ . К полученному раствору прибавить 5—6 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, слегка нагреть смесь и отметить снова выпадение осадка сульфида сурьмы (III). Что происходит с тиосолю в кислой среде?

**Запись данных опыта.** Написать в ионной и молекулярной форме уравнения реакций получения: сульфида сурьмы (III), соли тиосурьмянистой кислоты и ее разрушения в кислой среде.

##### б) Сульфид висмута и его свойства

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 1—2 капли раствора соли висмута и в каждую добавить по 4—5 капель сероводородной воды. Отметить цвет осадка.

В одну из пробирок с полученным сульфидом висмута добавить 3—4 капли сульфида аммония. Результат опыта сравнить с результатом соответствующего опыта с сульфидом сурьмы.

В другую пробирку с сульфидом висмута добавить 2—3 капли концентрированной азотной кислоты. Наблюдать растворение осадка. Если осадок растворяется медленно, пробирку слегка подогреть.

**Запись данных опыта.** Описать проделанную работу. Написать уравнения реакции получения сульфида висмута. Отметить различие в свойствах сульфида сурьмы и сульфида висмута по отношению к избытку сульфида аммония. Чем объяснить это различие? Написать уравнение реакции растворения сульфида висмута в азотной кислоте, учитывая, что при этом образуется сульфат висмута (III), а азотная кислота восстанавливается до оксида азота.

#### Опыт 5. Восстановительные свойства соединений сурьмы (III) и висмута (III)

##### а) Действие перманганата калия на хлорид сурьмы (III) и нитрат висмута (III)

**Выполнение работы.** В две пробирки поместить по 2—3 капли перманганата калия и 2 н. раствора хлороводородной кислоты. В одну из пробирок добавить 3—5 капель раствора хлорида сурь-



мы, в другую — столько же раствора нитрата висмута. Отметить обесцвечивание раствора в первой пробирке. Протекает ли аналогичная реакция во втором случае?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции восстановления перманганата калия до хлорида марганца (II) и окисление  $\text{SbCl}_3$  до  $\text{HSbCl}_6$ . Отметить различную восстановительную способность ионов  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ .

**б) Окисление нитрата висмута (III) бромом в щелочной среде**

**Выполнение работы.** В маленький тигель внести 1—2 капли раствора соли трехвалентного висмута, 3—5 капель 2 н. раствора щелочи и 4—6 капель бромной воды. Тигелек поставить на сетку и нагревать на небольшом пламени горелки до получения светло-коричневого осадка, в основном состоящего из метависмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ . Полученный  $\text{NaBiO}_3$  сохранить для опыта 7.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции. Как изменилась степень окисления висмута в результате реакции? Написать графическую формулу висмутата натрия. Можно ли применять его в качестве восстановителя? В качестве окислителя? Ответ мотивировать.

**Опыт 6. Восстановление соли висмута (III)**

**Выполнение работы.** В пробирку внести одну каплю раствора хлорида олова (II) и 5—6 капель 2 н. раствора едкого натрия до полного растворения выпавшего вначале осадка гидроксида олова (II). К полученному раствору добавить одну каплю раствора соли висмута (III). Отметить выпадение черного осадка металлического висмута.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции, учитывая, что олово (IV) в щелочной среде образует комплексный анион  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ , дающий соль  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  — гексогидроксостаннат (IV) натрия. Указать окислитель и восстановитель.

**Опыт 7. Окислительные свойства соединений висмута (V)**

**Выполнение работы.** В коническую пробирку внести 1—2 капли раствора сульфата марганца (II), 2—3 капли 2 н. раствора азотной кислоты и один микрошпатель порошка висмутата натрия, полученного в опыте 5, б. Отметить появление фиолетовой окраски, характерной для перманганат-иона.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции, учитывая, что висмутат натрия переходит в нитрат висмута (III), а сульфат марганца (II) — в марганцовую кислоту.

**Опыт 8. Контрольный**

**Выполнение работы.** Получить у преподавателя раствор или сухую соль. В последнем случае соль растворить в воде в пробирке, размешав стеклянной палочкой. Раствор разлить в две пробирки

и известными реакциями определить, какая соль была дана —  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{SbCl}_3$ .

Записать данные опыта. Написать уравнения реакции и описать наблюдаемые явления, на основании которых делается вывод.

## ГЛАВА 15

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVA

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать уравнения реакций получения оксида углерода (II) тремя различными способами. Как освободить CO от  $\text{CO}_2$  в одном из способов?

2. Объяснить образование тройной связи в молекуле CO: а) методом ВС, б) методом МО. Привести соответствующую энергетическую схему. Указать число связывающих и разрыхляющих орбиталей. Какова кратность связи в молекуле CO?

3. Какой тип гибридизаций АО углерода имеет место при образовании молекулы  $\text{CO}_2$ ? Какую геометрическую форму имеет эта молекула? Дать соответствующую схему.

4. Некоторый объем смеси из диоксида и оксида углерода при высокой температуре медленно пропустили по трубке над избытком оксида меди. Что произошло при этом с оксидом меди? Написать уравнения реакции. Изменились ли состав и объем газовой смеси при выходе из трубки по сравнению с первоначальными?

5. Молекулы какого вещества и какие ионы находятся в водном растворе диоксида углерода? Написать схему соответствующего равновесия в растворе. Как изменится концентрация диоксида углерода при добавлении в раствор щелочи?

6. Почему карбонат кальция растворяется в воде, насыщенной диоксидом углерода? Написать соответствующее уравнение и объяснить процесс растворения, пользуясь правилом произведения растворимости.

7. Больше или меньше 7 значение pH в растворе карбонатов щелочных металлов? Ответ объяснить, написав соответствующие уравнения.

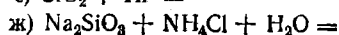
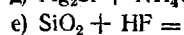
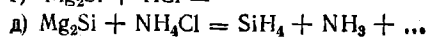
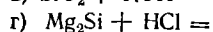
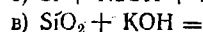
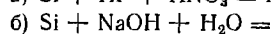
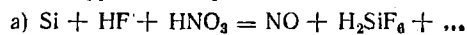
8. Как будет протекать в водном растворе реакция взаимодействия карбоната натрия с хлоридом кальция, с хлоридом меди, с хлоридом алюминия? Написать уравнения реакций.

9. Какую геометрическую форму имеет молекула метана? Чем объясняется равноценность всех четырех связей в молекуле?

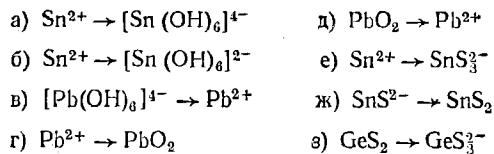
10. Чем объясняется, что метан не обладает кислотными свойствами подобно HCl и не способен входить в комплексные соединения?

11. Смесь газов из оксида углерода, диоксида углерода, метана и ацетилена пропустили последовательно через растворы бромной воды и едкого натра. Написать уравнения протекающих при этом реакций. Каков состав оставшейся газовой смеси?

12. Закончить уравнения реакций:



13. Как получить из кварцевого песка: а) кремний, б) тетрафторид кремния, в) силикат натрия? Написать соответствующие уравнения реакций.
14. Химический состав ортоклаза выражается формулой  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . Написать уравнение процесса выветривания ортоклаза под действием диоксида углерода и воды.
15. Какая реакция протекает в водном растворе силиката натрия? Что наблюдается при добавлении к нему хлорида аммония? Написать соответствующие уравнения. В каком случае реакция протекает наиболее полно? Почему?
16. Действием какого реактива можно одновременно обнаружить ионы  $CO_3^{2-}$  и  $SiO_3^{2-}$  в растворе, содержащем карбонат и силикат натрия?
17. Как взаимодействуют германий, олово и свинец с хлороводородной, серной и азотной кислотами: а) разбавленными, б) концентрированными? Написать уравнения протекающих реакций. В каком случае растворение свинца практически полное?
18. Как изменяются: а) восстановительные свойства ионов в ряду  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , б) окислительные свойства в ряду  $Ge^{+IV}$ ,  $Sn^{+IV}$ ,  $Pb^{+IV}$ ? Указать наиболее слабый восстановитель и наиболее сильный окислитель и написать электронные схемы этих элементов в соответствующей степени окисления.
19. Какой элемент подгруппы германия и в какой степени окисления образует гидроксид: а) наиболее основного характера, б) наиболее кислотного? Написать формулы этих гидроксидов.
20. Написать уравнения реакций, указывающих на амфотерные свойства: а) гидроксида олова (II), б) оксида свинца (II).
21. При растворении в воде хлорида олова (II) добавляют хлороводородную кислоту и металлическое олово. Какое значение имеет добавление каждого из этих веществ? Написать уравнения соответствующих реакций.
22. Написать уравнение получения тиогерманата аммония из сульфидов германия и аммония и взаимодействия тиогерманата аммония с кислотой.
23. Написать реакции получения сульфидов олова (II), олова (IV) и свинца (II) из растворов их солей. Какой из сульфидов растворяется в сульфиде аммония? Какой — в дисульфиде аммония? Написать уравнения всех протекающих реакций.
24. Как осуществить превращения:



Написать полные молекулярные уравнения для каждого случая.

### Примерный билет программированного контроля

1. К растворам данных солей прилили хлороводородную кислоту. В каком случае выпал осадок?
- 1)  $Na_2CO_3$ , 2)  $Na_2SiO_3$ , 3)  $Sn(NO_3)_2$ , 4)  $Pb(NO_3)_2$ , 5)  $GeCl_2$ .
2. Определить коэффициент при едком натре в реакции:  
 $SnCl_2 + NaOH + Bi(NO_3)_3 \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + Bi + NaNO_3 + NaCl$
- 1) 6, 2) 12, 3) 18, 4) 24, 5) 4.
3. В каком случае выпадает осадок  $SnS_2$ :
- 1)  $SnCl_2 + Na_2S_2$  (избыток), 2)  $SnCl_2 + (NH_4)_2S$ , 3)  $(NH_4)_2SnS_3 + HCl$ ,
- 4)  $SnCl_2 + H_2S$ , 5)  $(NH_4)_2SnS_3 + NaOH$  (избыток).
4. Указать тип гибридизации орбиталей атома углерода в молекуле  $CH_4$ , если форма молекулы тетраэдрическая:
- 1)  $sp$ , 2)  $sp^2$ , 3)  $sp^3$ , 4)  $sp^3d^2$ , 5) нет гибридизации.
5. Какой из указанных оксидов обладает наиболее основными свойствами?
- 1)  $SnO$ , 2)  $GeO$ , 3)  $GeO_2$ , 4)  $PbO_2$ , 5)  $PbO$ .

**Приборы и реактивы.** Пипетка капельная. Приборы для получения оксида углерода и диоксида углерода. Фильтровальная бумага. Уголь активированный. Уголь древесный (порошок). Фуксин. Оксид меди. Мрамор. Мел (кусковой). Основной карбонат меди. Известковая вода. Бром. Лакмус (нейтральный раствор). Муравьиная кислота. Растворы: нитрата свинца (0,01 н.), иодида калия (0,1 н.), перманганата калия (0,05 н.), нитрата серебра (0,1 н.), карбоната натрия (0,5 н.), карбоната калия (0,5 н.), гидрокарбоната калия (0,5 н.), хлорида железа (III) (0,5 н.), хлорида хрома (0,5 н.), серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>, 2 н.), едкого натра (2 н.), аммиака (25%-ный).

### Опыт 1. Адсорбционные свойства угля

#### а) Адсорбция красящих веществ из раствора

**Выполнение работы.** В пробирку до половины ее объема налить светло-розовый раствор фуксина. Внести в раствор немного активного угля. Плотно закрыть пробирку пальцем и энергично встряхивать ее 2—3 мин. Дать раствору отстояться и отметить его обесцвечивание.

#### б) Адсорбция газообразных веществ

**Выполнение работы.** Опыт проводить в вытяжном шкафу, под наблюдением лаборанта! Наполнить пробирку газообразным бромом. Для этого стеклянную палочку опустить в сосуд с жидким бромом на глубину 1 см. Смоченную жидким бромом палочку осторожно опустить в пробирку и коснуться ею дна. Быстро вынуть палочку и в пробирку, заполненную парами брома, всыпать немного порошка угля. Плотно закрыть пробирку пробкой и энергично встряхнуть ее несколько раз. Наблюдать обесцвечивание газа в пробирке.

#### в) Адсорбция ионов из раствора

**Выполнение работы.** В пробирку внести 2—3 капли 0,01 н. раствора нитрата свинца. Добавить к нему одну каплю 0,1 н. раствора иодида калия. Наблюдать выпадение осадка иодида свинца. (Пробирку с полученным осадком сохранить для сравнения.) В другую пробирку до половины ее объема налить того же раствора нитрата свинца и внести небольшое количество (3—4 микрошпателя) порошка активного угля. Закрыв отверстие пробирки пальцем, энергично встряхивать ее 2—3 мин. Дать раствору отстояться и капельной пипеткой отобрать 3—4 капли прозрачного раствора и перенести его в другую пробирку. Добавить туда же одну каплю 0,1 н. раствора KI. Сравнить количество осадка иодида свинца, полученного в первом и втором случае. Чем объяснить различие?

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемое. Составить уравнение реакции.

## Опыт 2. Восстановительные свойства угля

### а) Восстановление углем оксида меди

**Выполнение работы.** На листе фильтровальной бумаги смешать один объем порошка оксида меди с двумя объемами порошка угля. Приготовленную смесь поместить в цилиндрическую пробирку, которую укрепить в штативе горизонтально.

Нагревать смесь сильным пламенем горелки в течение 10—12 мин, наблюдая сильное раскаливание смеси. По охлаждении пробирки высыпать ее содержимое на лист белой бумаги. Отметить цвет полученного продукта. Обратит внимание на блестящий красноватый налет, образовавшийся на стенках пробирки и объяснить его образование. Написать уравнение реакции.

### б) Восстановление углем серной кислоты

**Выполнение работы.** В микроколбочку или цилиндрическую пробирку поместить 2—3 капли концентрированной серной кислоты (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ) и маленький кусочек угля. Укрепить микроколбочку в штативе и на маленьком пламени горелки осторожно подогреть ее. Наблюдать выделение пузырьков газа. По запаху определить один из выделяющихся газов.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции, учитывая, что углерод окисляется до диоксида углерода. Какое вещество восстановилось?

## Опыт 3. Получение оксида углерода (II) и его горение

**Выполнение работы.** *Опыт следует проводить в вытяжном шкафу!* В микроколбочку внести 2—3 капли концентрированной серной кислоты (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ) и 4—5 капель муравьиной кислоты НСООН. Микроколбочку закрыть пробкой с прямой газоотводной трубкой и укрепить в штативе вертикально (см. рис. 22, д). Подогреть смесь маленьким пламенем горелки и осторожно поджечь выделяющийся газ (*смесь СО с воздухом взрывчата*). Отметить цвет пламени.

Написать уравнения реакций получения оксида углерода (II) и его горения.

## Опыт 4. Восстановительные свойства оксида углерода (II)

*Опыты 4, а и 4, б проводить в вытяжном шкафу.*

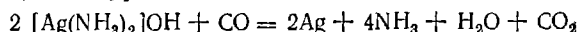
### а) Восстановление серебра

**Выполнение работы.** Приготовить раствор  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , для чего в пробирку внести 3 капли раствора нитрата серебра и 1—2 капли 2 н. раствора едкого натра. Выпавший осадок оксида серебра растворить в одной капле 25%-ного раствора аммиака.

Получить оксид углерода, как указано в опыте 3. Микроколбочку с реакционной смесью укрепить в штативе, закрыть проб-

кой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустить в пробирку с раствором комплексного соединения серебра (см. рис. 22, з). Реакционную смесь слегка подогреть и выделяющийся газ пропускать в раствор до выделения металлического серебра в коллоидном состоянии.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: а) получения оксида серебра взаимодействием нитрата серебра с едким натром, б) образования комплексного соединения серебра при взаимодействии оксида серебра с аммиаком, в) восстановления серебра из его комплексного соединения оксидом углерода (II), протекающего по уравнению:



*б) Восстановление дихромата калия*

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (2—3 капли) добавить 1—2 капли 2 н. серной кислоты и 1 каплю раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в качестве катализатора. Пропускать  $\text{CO}$  в приготовленный раствор до изменения его окраски. Написать уравнение реакции восстановления дихромата калия до сульфата хрома (III). В какое соединение окислился оксид углерода (II)?

**Опыт 5. Получение диоксида углерода и его растворение в воде**

**Выполнение работы.** Приготовить пробирку с нейтральным раствором лакмуса (5—6 капель). В микроколбочку положить 3—4 маленьких кусочка мрамора. Укрепив колбочку в штативе вертикально, внести в нее 5 капель воды и 10 капель концентрированной хлороводородной кислоты. Быстро закрыть колбочку пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки опустить в пробирку с нейтральным раствором лакмуса и пропускать газ 2—3 мин (см. рис. 22, з). Отметить изменение окраски лакмуса.

**Запись данных опыта.** Описать сделанную работу. Написать схему равновесия, существующего в водном растворе диоксида углерода. Как сместится это равновесие при добавлении в раствор щелочи? кислоты? Указать причину смещения равновесия в каждом случае.

**Опыт 6. Малорастворимые карбонаты некоторых металлов**

*а) Получение карбонатов щелочноземельных металлов и их растворение в уксусной кислоте.*

**Выполнение работы.** В трех пробирках получить карбонаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с карбонатом натрия (по 3—4 капли). Дать растворам отстояться и, удалив пипеткой или кусочком фильтровальной бумаги часть жидкости, добавить к осадкам по одной капле уксусной кислоты. Что наблюдается?

**Запись данных опыта.** Отметить выпадение осадков, их цвет и растворение в уксусной кислоте, сопровождающееся выделением газа. Написать уравнения всех протекающих реакций.

*б) Образование гидроксокарбонатов некоторых металлов*

**Выполнение работы.** К растворам солей магния, кобальта и кадмия (по 3—4 капли) добавить столько же раствора карбоната натрия.

**Запись данных опыта.** Отметить выпадение осадков гидроксокарбонатов указанных металлов, их цвет и выделение пузырьков газа. Написать в молекулярном и ионном виде уравнение реакции, протекающей с участием воды.

**Опыт 7. Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 3—4 капли нейтрального раствора лакмуса. В одну из пробирок добавить 1—2 капли раствора карбоната натрия, в другую — такое же количество раствора гидрокарбоната натрия. Отметить различие в окраске лакмуса.

**Запись данных опыта.** Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакции гидролиза первой и второй соли. В каком случае гидролиз протекает слабее? Почему?

**Опыт 8. Влияние иона  $\text{CO}_3^{2-}$  на гидролиз некоторых солей**

**Выполнение работы.** К растворам солей железа (III) и олова (II) (3—4 капли) добавить по 3—5 капель раствора карбоната натрия.

**Запись данных опыта.** Отметить выделение газа и образование осадков гидроксидов железа и олова. Написать уравнения реакций гидролиза указанных солей при добавлении к ним карбоната натрия. Почему в присутствии иона  $\text{CO}_3^{2-}$  гидролиз практически протекает до конца?

**Опыт 9. Термическое разложение карбонатов**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести отдельно небольшие количества (не более  $\frac{1}{8}$  пробирки) сухих солей: гидроксокарбоната меди и карбоната кальция (порошок мела). Пробирку с солью меди укрепить в штативе в слегка наклонном положении отверстием вниз. Закрыть ее пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустить в пробирку с известковой водой (см. рис. 42). Пробирку с солью нагревать маленьким пламенем горелки. Что происходит с известковой водой? Чем объяснить это явление? Каков состав образовавшегося осадка? Написать уравнения реакций разложения гидроксокарбоната меди при нагревании и взаимодействия выделяющегося газа с известковой водой.

Аналогичный опыт повторить с солью кальция. Прокаливание  $\text{CaCO}_3$  вести более энергично и продолжительнее. Наблюдать соответствующие явления. Отметить различие в термической устойчивости солей. Написать уравнения реакций.

#### РАБОТА № 34. КРЕМНИЙ

**Приборы и реактивы.** Тигель. Фарфоровый треугольник. Сетка асбестированная. Пинцет. Фильтровальная бумага. Стекланные палочки. Пробирки цилиндрические. Ступка фарфоровая с пестиком. Микропипетки. Едкий натр (сухой). Магний — порошок. Силикагель прокаленный. Кварцевый песок. Растворы: хлороводородной кислоты (4 н., 2 н., плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), силиката натрия (2 н., насыщенный), едкого натра (2 н.), хлорида кальция (0,5 н.), нитрата кобальта (0,5 н.), нитрата свинца (0,5 н.), сульфата меди (0,5 н.), хлорида аммония (0,5 н.), едкого натра (2 н.), аммиака (25%-ный), сульфата тетраамминмеди.

Приготовление силикагеля: смешать в фарфоровой чашке равные объемы (по 50 мл) жидкого стекла и хлороводородной кислоты 37%-ной концентрации (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставить стоять на сутки. Образовавшийся гель разрезать на куски и промыть в стакане декантацией до полного удаления ионов хлора (проба на  $\text{AgNO}_3$ ). Слить воду и промытый гель сушить при температуре 40—50 °С в течение 24 ч, затем при 50—100 °С в течение 10—12 ч.

#### Опыт 1. Получение силицида магния, силана и кремния

**Выполнение работы.** Положить на бумагу 3 микрошпателя диоксида кремния (кварцевый песок или силикагель) и 4—5 микрошпателей порошка магния, тщательно перемешать стекланный палочкой и перенести смесь в цилиндрическую пробирку. Закрепить пробирку в штативе и нагреть сначала всю пробирку, а затем лишь ту часть ее, где находится смесь. Заметив сильное разогревание смеси, горелку отставить. После охлаждения пробирку поместить в фарфоровую ступку, разбить пестиком и вынуть спекшуюся массу. Приготовить тигелек с 10—15 каплями 4 н. раствора хлороводородной кислоты и бросать в него небольшие кусочки полученной массы, состоящей из кремния, оксида магния и силицида магния. Отметить самовоспламенение выделяющегося при реакции силана —  $\text{SiH}_4$ , образование белого дыма —  $\text{SiO}_2$  и цвет порошка кремния, оставшегося на дне тигля. В чем его можно растворить? Написать соответствующее уравнение.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: а) восстановления диоксида кремния магнием с образованием силицида магния, б) взаимодействия силицида магния с хлороводородной кислотой, в) горения силана.

#### Опыт 2. Получение геля и золя кремниевой кислоты

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 4—5 капель в одну — силиката натрия, в другую — концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Добавить в первую пробирку 6—7 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты и во вторую — 1—2 капли насыщенного раствора силиката натрия.

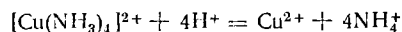


Закрывать пробирки пальцем и встряхнуть их. Наблюдать образование геля кремниевой кислоты в первой пробирке и золя — во второй. Полученный золь кремниевой кислоты нагреть маленьким пламенем горелки до перехода в гель. Как называется процесс перехода золя в гель? Какое значение имеет нагревание?

**Запись данных опыта.** Описать проделанную работу. Написать уравнение реакции получения кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (данная формула является условной, действительный состав кремниевых кислот более сложный и может быть выражен общей формулой  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

### Опыт 3. Адсорбирующие свойства силикагеля

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 5—7 капель раствора сульфата тетраамминмеди. В раствор всыпать измельченный силикагель. Закрывать пробирку пальцем и, энергично встряхивая, перемешать раствор. Наблюдать окрашивание силикагеля и ослабление окраски раствора вследствие адсорбции силикагелем ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Дать раствору отстояться, слить его с силикагеля или удалить пипеткой. Силикагель промыть 2—3 раза дистиллированной водой. Добавить 5—10 капель хлороводородной кислоты. Наблюдать обесцвечивание силикагеля вследствие разрушения окрашенных ионов хлороводородной кислотой по уравнению



### Опыт 4. Соли кремниевой кислоты

#### а) Получение силиката натрия (растворимого стекла)

**Выполнение работы.** Поставить тигелек на фарфоровый треугольник, положить в него пинцетом кусочек едкого натра величиной с горошину. Нагреть тигель до полного расплавления щелочи. В расплавленную массу внести один микрошпатель прокаленного силикагеля и снова нагреть массу до полного расплавления. Чтобы убедиться в получении соли кремниевой кислоты, провести следующий опыт. Тигелек охладить, прибавить в него 5—8 капель дистиллированной воды и тщательно перемешать стеклянной палочкой. Несколько капель раствора перенести пипеткой в цилиндрическую пробирку. В раствор прибавить равный объем 2 н. раствора хлороводородной кислоты и нагреть маленьким пламенем горелки. Отметить образование геля кремниевой кислоты. Написать уравнения реакций получения силиката натрия и кремниевой кислоты условной формулы  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

#### б) Получение малорастворимых солей кремниевой кислоты

**Выполнение работы.** В 4 пробирки внести по 3—5 капель растворов солей: в первую — хлорида кальция, во вторую — нитрата кобальта, в третью — нитрата свинца и в четвертую — сульфата

меди. Добавить в каждую пробирку по 2—3 капли раствора силиката натрия. Отметить цвета осадков.

Написать уравнения соответствующих реакций.

### Опыт 5. Гидролиз силиката натрия

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 5—6 капель раствора силиката натрия, в одну из них добавить каплю фенолфталеина. Отметить появление красной окраски. На избыток какого иона это указывает? Во вторую пробирку добавить 4—5 капель раствора хлорида аммония.

**Запись данных опыта.** Отметить наблюдаемые явления и объяснить различие в степени гидролиза силиката натрия в чистой воде и в присутствии хлорида аммония.

Написать молекулярные и ионные уравнения обоих случаев гидролиза. Присутствие какого иона увеличило степень гидролиза во втором случае? Как уменьшить гидролиз силиката натрия?

### РАБОТА № 35. ГЕРМАНИЙ. ОЛОВО

**Приборы и реактива.** Водяная баня. Ланцет. Цилиндр (высотой 10—15 см). Капиллярная пипетка. Микропипетка. Уголь (порошок). Сажа. Диоксид германия. Тетрахлорид германия. Олово гранулированное. Цинк гранулированный. Оксид олова. Хлорид олова (II). Сероводородная вода. Растворы: хлороводородной кислоты (2 н., 6 н., плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); серной кислоты (2 н., плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>); азотной кислоты (2 н., плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>); едкого натра (2 н., 10%-ный, 40%-ный); хлорида олова (II) (0,5 н.); хлорида олова (IV) (0,5 н.); дихромата калия (0,5 н.); перманганата калия (0,5 н.); сульфида аммония (0,5 н.); полисульфида аммония (0,5 н.).

Приготовление насыщенного раствора диоксида германия: 5 г диоксида германия взболтать в конической колбе с 200 мл дистиллированной воды, дать отстояться и фильтровать через двойной фильтр с синей полосой (фильтрование идет очень медленно).

Приготовление гексахлорогерманиевой кислоты: 5 г диоксида германия растворить в 50 мл 10%-ного едкого натра и прилить 2 н. хлороводородной кислоты до явно кислой реакции (по лакмусовой бумаге). Разбавить дистиллированной водой до 500 мл.

### Опыт 1. Восстановление диоксида германия

**Выполнение работы.** В фарфоровой ступке смешать равные объемы порошка диоксида германия и сажи. Поместить немного полученной смеси в пробирку и нагревать. Наблюдать появление на стенках пробирки коричневатого налета германия. Записать уравнение реакции.

### Опыт 2. Восстановление гексахлорогерманиевой кислоты

**Выполнение работы.** Внести в пробирку равные объемы гексахлорогерманиевой кислоты и 2 н. серной кислоты. Поместить в раствор кусочки гранулированного цинка и наблюдать осажде-

ние на нем германия в виде светло-коричневого налета. Каков механизм вытеснения германия из его комплексного соединения цинком? Записать уравнение реакции.

### Опыт 3. Гидролиз соли германия

**Выполнение работы.** Растворить в небольшом количестве воды кристаллический тетрагидрид германия (приблизительно равные объемы соли и воды). После полного растворения добавить еще 3—4 капли воды и наблюдать образование геля  $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  вследствие гидролиза соли. Добавлением какого вещества можно ослабить гидролиз? Проверить свой ответ опытом. Записать уравнение реакции.

### Опыт 4. Получение дисульфида германия

**Выполнение работы.** Внести в пробирку равные объемы насыщенного раствора диоксида германия и 6 н. хлороводородной кислоты. Перемешать содержимое стеклянной палочкой и добавить раствор сульфида аммония до выпадения осадка сульфида германия. Отметить цвет образовавшегося сульфида и записать уравнение реакции.

### Опыт 5. Восстановление оксида олова углем

**Выполнение работы.** Оксид олова (2—3 микрошпателя) смешать на кусочке бумаги с двойным количеством порошкообразного угля. Полученную смесь поместить в цилиндрическую пробирку, которую укрепить в штативе горизонтально. Нагревать смесь пламенем горелки в течение 10 мин. По охлаждении пробирки высыпать содержимое на бумагу и рассмотреть полученное олово.

Написать уравнение реакции восстановления оксида олова углем.

### Опыт 6. Восстановление олова (II) из раствора

**Выполнение работы.** В пробирку внести 5—6 капель раствора хлорида олова (II). Опустить в него маленький кусочек цинка. Отметить выделение металлического олова на поверхности цинка. Написать уравнение реакции в ионном виде.

### Опыт 7. Взаимодействие олова с кислотами

#### а) Действие на олово разбавленных кислот

**Выполнение работы.** В три пробирки положить по маленькому кусочку металлического олова. В каждую из пробирок добавить отдельно по 4—6 капель 2 н. растворов кислот: хлороводородной, серной, азотной. Отметить медленное взаимодействие на холоду. Нагреть пробирки на водяной бане или на маленьком пламени горелки. (*Осторожно!*) Наблюдать выделение газа.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что при взаимодействии олова с разбавленной азотной кислотой выделяется преимущественно NO, а олова окисляется во всех случаях до  $\text{Sn}^{2+}$ , образуя соответствующие соли. Какой газ выделяется при взаимодействии олова с разбавленной серной и хлороводородной кислотами?

*б) Действие на олово концентрированных кислот*

**Выполнение работы.** Раствор разбавленных кислот осторожно слить с олова, промыть его водой и в каждую пробирку добавить по 4—5 капель концентрированных кислот: в первую хлороводородной (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ), во вторую — серной (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ), в третью — азотной (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ). Как идут реакции на холоду? Нагреть пробирки на водяной бане или на маленьком пламени горелки. (*Осторожно!*) Отметить течение реакции при нагревании. Какой газ выделяется в первой пробирке? По запаху определить выделяющийся газ во второй пробирке.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что при взаимодействии с концентрированной серной кислотой олово окисляется до  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  с образованием  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ , а серная кислота восстанавливается до  $\text{SO}_2$ ; при взаимодействии олова с концентрированной азотной кислотой образуется белый осадок  $\beta$ -оловянной кислоты сложного состава  $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , которой условно приписывают формулу  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  — метаоловянная кислота. Концентрированная азотная кислота восстанавливается при этом, главным образом, до  $\text{NO}_2$ .

**Опыт 8. Гидроксид олова (II) и его свойства**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 2—4 капли раствора хлорида олова (II). В каждую пробирку добавить по 2—5 капель 2 н. раствора едкого натра до образования осадка, не давая избытка. К полученному гидроксиду олова добавить: в первую пробирку — 3—5 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, во вторую — столько же 2 н. раствора едкого натра. Растворы размешать стеклянной палочкой или осторожно встряхивать пробирки в обоих случаях до растворения осадков.

**Запись данных опыта.** Отметить наблюдаемые явления и сделать вывод о свойствах гидроксида олова (II). Написать уравнения реакций: получения гидроксида и его взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочном растворе образуются комплексный анион  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$  — тетрагидроксоостанната (II). Какие ионы олова находятся преимущественно в растворе при  $\text{pH} < 7$ ? При  $\text{pH} > 7$ ?

**Опыт 9. Гидролиз хлорида олова (II)**

**Выполнение работы.** Налить в пробирку 1—4 капли воды и опустить в нее 2—3 кристаллика хлорида олова (II). Размешать содержимое стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов.

К полученному прозрачному раствору добавить еще 5—6 капель воды. Отметить образование осадка гидроксохлорида олова (II) —  $\text{SnOHCl}$ . Прибавлением какого реактива можно уменьшить гидролиз хлорида олова? Проверить свое заключение опытом. Что наблюдается?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения всех протекающих реакций. Объяснить влияние добавления воды и кислоты на степень гидролиза этой соли.

#### Опыт 10. Восстановительные свойства соединений олова (II)

##### а) Восстановление перманганата калия хлоридом олова

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором перманганата калия (3—5 капель) добавить 1—2 капли 2 н. раствора хлороводородной кислоты и 3—4 капли раствора соли олова. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, протекающей с образованием хлорида марганца (II). В какую степень окисления переходит олово?

##### б) Восстановление дихромата калия

**Выполнение работы.** К раствору хлорида олова (II) добавить 1—3 капли хлороводородной кислоты. К подкисленному раствору по каплям прибавлять дихромат калия (2—3 капли). Наблюдать появление зеленой окраски вследствие восстановления иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в ион  $\text{Cr}^{3+}$ . Написать уравнение протекающей реакции.

##### в) Восстановление хлорида железа (III)

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 1—2 капли раствора хлорида железа (III) и гексацианоферрата (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (реактив на ион  $\text{Fe}^{2+}$ ). В обе пробирки добавить воды. Отметить окраску полученных растворов. Одну пробирку сохранить для сравнения, в другую добавить 2—3 капли раствора хлорида олова (II) и наблюдать в ней появление синей окраски вследствие образования  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ . Почему нет синей окраски в первой пробирке?

Написать уравнения протекающей окислительно-восстановительной реакции и реакции образования гексацианоферрата (III) железа (II).

#### Опыт 11. Сульфид олова (II) и его свойства

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 2—3 капли раствора хлорида олова (II) и по 5—6 капель свежеприготовленной сероводородной воды. Отметить образование осадка сульфида олова и его цвет. Дать осадку отстояться и удалить полоской фильтровальной бумаги избыток жидкости из обеих пробирок. Прибавить к осадку в одной пробирке 3—4 капли свежеприготовленного суль-

фида аммония, к осадку в другой пробирке — столько же раствора дисульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ . Обе пробирки энергично встряхнуть несколько раз или размешать растворы стеклянной палочкой. В каком случае происходит растворение осадка?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: а) получения сульфида олова (II); б) взаимодействия сульфида олова (II) с дисульфидом аммония в две фазы, учитывая, что сульфид олова (II) окисляется дисульфидом аммония до  $\text{SnS}_2$ , который затем растворяется в сульфиде аммония, образуя тиостаннат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ .

Отметить и объяснить различия в свойствах сульфидов олова (II) и олова (IV).

#### Опыт 12. Гидроксид олова (IV) и его свойства

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 2—4 капли раствора хлорида олова (IV) и по 2—4 капли 2 н. раствора едкого натра (до выпадения осадка). К полученному осадку добавить в одну пробирку несколько капель хлороводородной кислоты, в другую — несколько капель едкого натра (в обоих случаях — до растворения осадка).

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций получения гидроксида олова (IV) и его взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный ион гексагидроксостанната (IV)  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Отметить свойства гидроксида олова (IV). Как изменяется концентрация ионов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  при добавлении щелочи? Кислоты? Следует отметить, что в сильно кислой среде при большом избытке кислоты образуется ион  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ .

#### Опыт 13. Сульфид олова (IV) и его свойства

##### а) Получение сульфида олова (IV)

**Выполнение работы.** К раствору хлорида олова (IV) (1—2 капли) добавить свежеприготовленной сероводородной воды. Отметить цвет полученного осадка и написать уравнение соответствующей реакции (осадок использовать в опыте б).

##### б) Получение тиосоли олова

**Выполнение работы.** Полученному в опыте 13, а осадку дать отстояться и, удалив полоской фильтровальной бумаги избыток жидкости, добавить к нему 5—6 капель сульфида аммония. Закрыв пробирку пальцем, энергично встряхнуть ее до полного растворения дисульфида олова, протекающего с образованием тиостанната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ . Растворялся ли осадок сульфида олова (II) в сульфиде аммония? Написать уравнение реакции.

*в) Разрушение тиостанната аммония в кислой среде*

**Выполнение работы.** К раствору тиосоли олова, полученному в опыте 13, б, добавить 2—3 капли концентрированной хлороводородной кислоты. Какое вещество выпало в осадок? Какой газ выделяется?

**Запись данных опыта.** Отметить наблюдаемое явление. Написать уравнение реакции взаимодействия тиостанната аммония с хлороводородной кислотой в молекулярном и ионном виде. В какой среде устойчивы тиосоли, при  $\text{pH} > 7$  или  $< 7$ ? Чем объясняется различие в свойствах сульфидов  $\text{SnS}$  и  $\text{SnS}_2$ ?

**РАБОТА № 36. СВИНЕЦ**

**Приборы и реактивы.** Асбестовая сетка. Тигель. Пинцет. Ланцет или нож. Паяльная трубка. Молоток. Цилиндр (высота 10—15 см). Чугунная или железная плита. Капиллярная пипетка. Кусок угля (не меньше  $5 \times 5$  см). Оксид свинца (II). Цинк (гранулированный). Свинец. Диоксид свинца. Сурик. Припой. Иодокрахмальная бумага. Крахмальный клейстер. Растворы: сероводородной воды, хлороводородной кислоты (4 н., 2 н., плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ), азотной кислоты (2 н., плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ), серной кислоты (2 н., плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ), едкого натра (2 н., 40%-ный), нитрата или ацетата свинца (0,5 н.), иодида калия (0,1 н.), пероксида водорода (3%-ный), карбоната натрия (0,5 н.), сульфата натрия (0,5 н.), сульфата марганца (0,5 н.), сульфата хрома (0,5 н.).

**Опыт 1. Восстановление соединений свинца (II)**

*а) Восстановление оксида свинца углем*

**Выполнение работы.** На кусочке угля (размером не меньше  $5 \times 5$  см) сделать маленькое углубление. Смешать на листочке бумаги равные объемы порошков угля и оксида свинца (по 3—4 микрошпателя) и поместить приготовленную смесь в углубление на угле.

Направить на смесь восстановительное пламя газовой горелки, для чего конец паяльной трубки ввести во внешний слой светящегося пламени и слабым дутьем отклонить пламя вниз на смесь оксида свинца и угля. Закончить опыт, когда появится капелька расплавленного свинца. Дать капельке остыть, снять с угля «королек» свинца. Испытать его на ковкость, для чего поместить «королек» на чугунную или железную пластинку и расплющить его молотком.

**Запись данных опыта.** Описать проведенную работу. Написать уравнение реакции восстановления свинца из оксида свинца углем.

*б) Восстановление иона  $\text{Pb}^{2+}$  из раствора*

**Выполнение работы.** В пробирку поместить кусочек цинка и прибавить 5—6 капель раствора нитрата или ацетата свинца. Наблюдать выделение свинца в виде блестящих кристаллов.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции в ионной форме. Какими металлами можно заменить в этом опыте цинк?

## Опыт 2. Взаимодействие свинца с кислотами

### а) Действие на свинец разбавленных кислот

**Выполнение работы.** В три пробирки поместить по маленькому кусочку свинца и прилить по 5—8 капель 2 н. растворов кислот: в первую — хлороводородной, во вторую — серной, в третью — азотной. Нагреть пробирки маленьким пламенем горелки. Во всех ли пробирках протекает реакция? По охлаждению растворов в каждую пробирку внести по 2—3 капли раствора иодида калия. В каком случае выпал осадок иодида свинца? На основании опыта сделать вывод, в какой из взятых кислот свинец практически растворяется. Объяснить причину различного отношения свинца к указанным кислотам.

**Запись данных опыта.** Ответить на вопросы. Написать уравнение реакции, учитывая, что при взаимодействии свинца с разбавленной азотной кислотой выделяется преимущественно NO.

### б) Действие на свинец концентрированных кислот

**Выполнение работы.** Осторожно вылить раствор кислот из всех пробирок, ополоснуть свинец водой и подействовать на него концентрированными кислотами: хлороводородной (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и азотной (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>), добавляя их отдельно в каждую пробирку по 3—5 капель. Отметить, как протекают реакции на холоду. Нагреть пробирки на водяной бане или на маленьком пламени горелки. (*Осторожно!*) Что наблюдается?

По охлаждению растворов добавить к ним по 2—4 капли воды и по 2—3 капли иодида калия. Сделать вывод, в какой из кислот свинец наиболее растворим.

**Запись данных опыта.** Отметить образование NO<sub>2</sub> при взаимодействии свинца с концентрированной азотной кислотой и SO<sub>2</sub> — при взаимодействии с концентрированной серной кислотой. Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что свинец во всех случаях окисляется до Pb<sup>II</sup>, давая с концентрированной серной кислотой Pb(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Какое соединение свинца получается при взаимодействии с азотной кислотой? Влияет ли на характер реакции концентрация хлороводородной кислоты?

## Опыт 3. Гидроксид свинца (II) и его свойства

**Выполнение работы.** В две пробирки поместить по 2—3 капли раствора соли свинца и добавить в каждую по несколько капель 2 н. раствора едкого натра до выпадения осадка. Исследовать свойства полученного гидроксида свинца, добавив в одну пробирку несколько капель 2 н. раствора азотной кислоты, в другую — 2 н. раствора едкого натра. Размешать растворы стеклянной палочкой или осторожно встряхивать пробирки до растворения осадков в обоих случаях.



**Запись данных опыта.** На основании результатов опыта сделать вывод о свойствах гидроксида свинца. Написать уравнения реакций получения гидроксида свинца, его диссоциации и растворения в кислоте и в щелочи, учитывая образование в щелочной среде комплексного аниона  $\text{Pb}[(\text{OH})_6]^{4-}$  — гексагидроксоплюмбата (II). Почему в данном опыте следует пользоваться азотной кислотой, а не хлороводородной или серной?

#### **Опыт 4. Получение некоторых малорастворимых солей свинца(II)**

**Выполнение работы.** В четыре пробирки отдельно внести по 2—4 капли 2 н. растворов серной и хлороводородной кислот, раствора иодида калия и сероводородной воды. В каждую пробирку добавить по 2—3 капли раствора соли свинца. Отметить образование осадков и их цвет. Во все пробирки добавить по 2—3 капли воды и нагреть на водяной бане. Отметить растворение хлорида и иодида свинца при нагревании. Опустить пробирки с раствором в стакан с холодной водой и после охлаждения наблюдать снова образование осадков хлорида и иодида свинца. Растворяются ли при нагревании сульфат и сульфид свинца? Написать уравнения всех протекающих реакций.

#### **Опыт 5. Гидролиз солей свинца(II)**

**Выполнение работы.** Опустить в пробирку 2—3 кристаллика нитрата свинца и добавить 4—5 капель воды. Разместить содержимое стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов и опустить в раствор синюю лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Какая среда в растворе нитрата свинца? Нагреть слегка раствор и, добавив к нему такой же объем раствора карбоната натрия, снова нагреть. Наблюдать выпадение осадка соли  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . В какой кислоте можно растворить полученную соль? Проверить свое заключение опытом.

**Запись данных опыта.** Объяснить все наблюдаемые явления. Написать уравнения реакции гидролиза нитрата свинца по первой ступени. Как влияет добавление карбоната натрия на этот процесс? Написать уравнение реакции совместного гидролиза нитрата свинца и карбоната натрия.

#### **Опыт 6. Окисление соединений свинца(II) пероксидом водорода**

**Выполнение работы.** К раствору соли свинца(II) (2—3 капли) добавить 2—3 капли 40%-ного раствора едкого натра и 4—6 капель пероксида водорода. Полученный раствор  $\text{Na}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  размешать стеклянной палочкой и нагреть на водяной бане или на маленьком пламени горелки. Наблюдать образование коричневого осадка диоксида свинца. Дать раствору отстояться, удалить пипеткой или кусочком фильтровальной бумажки избыток

жидкости и промыть осадок 2—3 каплями воды, перемешивая палочкой. Удалить воду фильтровальной бумажкой и сохранить осадок для опыта 8.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: а) взаимодействия нитрата свинца с избытком едкого натра, б) окисления полученного  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  пероксидом водорода. Можно ли  $\text{Pb}^{\text{II}}$  окислить дихроматом калия? (см. Приложение, табл. 11). Какая степень окисления более характерна для свинца: +II или +IV?

#### Опыт 7. Амфотерные свойства диоксида свинца

##### а) *Взаимодействие диоксида свинца с хлороводородной кислотой*

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 2—3 микрошпателя диоксида свинца и добавить к нему несколько капель концентрированной хлороводородной кислоты. Нагреть слегка пробирку на водяной бане. Наблюдать появление желтой окраски, характерной для тетрахлорида свинца. Отметить проявление основных свойств диоксида свинца в данном случае. Наблюдать выделение хлора по запаху и по посинению иодокрахмальной бумажки, поднесенной к отверстию пробирки.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: взаимодействия диоксида свинца с хлороводородной кислотой и разложения тетрахлорида свинца. Отметить его непрочность.

##### б) *Взаимодействие диоксида свинца со щелочью*

**Выполнение работы.** В тигелек поместить один микрошпатель диоксида свинца и 10—15 капель 40%-ного раствора едкого натра. Тигель поставить на сетку и нагревать маленьким пламенем горелки, помешивая стеклянной палочкой, в течение 2—3 мин. После охлаждения перенести содержимое тигля в пробирку. Дать осадку осесть и 5—6 капель раствора пипеткой перенести в чистую пробирку. Какой ион свинца находится в растворе? Добавить к раствору несколько капель концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Отметить появление желтой окраски, указывающей на образование тетрахлорида свинца.

**Запись данных опыта.** Описать проделанную работу и наблюдаемые явления.

Написать уравнения реакций: а) взаимодействия диоксида свинца с едким натром, протекающего с образованием гексагидроксоплюмбата (IV) натрия  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  (в реакции участвует вода). Какие свойства проявляет в данной реакции диоксид свинца? б) взаимодействия гексагидроксоплюмбата (IV) натрия с хлороводородной кислотой; в) разложения тетрахлорида свинца.

Какие реакции из опытов а и б указывают на амфотерный характер диоксида свинца.

## Опыт 8. Окислительные свойства диоксида свинца

### а) Окисление сульфата хрома (III)

**Выполнение работы.** В пробирку с диоксидом свинца (из опыта б) добавить 10 капель 40 %-ного раствора едкого натра. Пробирку нагреть на водяной бане или закрепить в штативе и осторожно нагреть на горелке. В горячий раствор внести 1 каплю раствора сульфата хрома и снова нагреть пробирку. Отметить появление желтой окраски раствора, характерной для иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции, учитывая что сульфат и хромат свинца (II), малорастворимые в воде, растворимы в едких щелочах с образованием гексагидроксоплюмбатов (II).

### б) Окисление иодида калия

**Выполнение работы.** В пробирку внести один микрошпатель порошка диоксида свинца, 3—5 капель 2 н. раствора серной кислоты и 5—6 капель раствора иодида калия. Нагреть пробирку маленьким пламенем горелки или на водяной бане. Отметить изменение цвета раствора. Перенести стеклянной палочкой каплю этого раствора в пробирку с 8—10 каплями раствора крахмала. Отметить появление синей окраски.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции взаимодействия диоксида свинца с иодидом калия в кислой среде.

### в) Окисление сульфата марганца (II)

**Выполнение работы.** В пробирку поместить очень немного (на кончике микрошпателя) диоксида свинца, добавить 6—8 капель 2 н. раствора азотной кислоты и одну каплю раствора соли марганца (II). Содержимое пробирки осторожно прокипятить. При избытке диоксида свинца пробирку поставить в штатив и дать раствору отстояться. Отметить окраску полученного раствора.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции, учитывая, что образовались марганцовая кислота и соль свинца (II).

## Опыт 9. Определение степени окисления свинца в $\text{Pb}_3\text{O}_4$

**Выполнение работы.** В пробирку внести 1 микрошпатель порошка  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , добавить 5—6 капель 2 н. раствора азотной кислоты и нагреть маленьким пламенем горелки. Отметить изменение цвета осадка. Какое это вещество? Написать его формулу. Какая степень окисления свинца в этом соединении? Дать раствору отстояться, после чего несколько капель раствора перенести пипеткой в чистую пробирку и подействовать на него раствором сульфата натрия. На присутствие какого иона указывает образование белого осадка? Какое это вещество?

**Запись данных опыта.** Написать реакции взаимодействия  $Pb_3O_4$  с азотной кислотой и полученного в растворе соединения свинца с сульфатом натрия. Выразить формулу  $Pb_3O_4$  в виде двух оксидов свинца, соответствующих степеней окисления.

#### Опыт 10. Контрольный

*Открытие олова и свинца в техническом припое*

В припое олово и свинец сохраняют индивидуальные химические свойства, поэтому чтобы перевести металлы в ионное состояние, следует обработать сплав соответствующими кислотами. Для этого поместить в пробирку маленький кусочек припоя и внести 5—8 капель концентрированной азотной кислоты (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ). Осторожно нагреть пробирку до выпадения осадка. Написать уравнения реакций.

В ту же пробирку добавить 5—8 капель дистиллированной воды, хорошенько перемешать стеклянной палочкой и дать раствору отстояться. Какое вещество в осадке? Раствор перенести в чистую пробирку и установить присутствие ионов свинца (II) изученными ранее реакциями.

В другую пробирку с кусочком припоя внести 5—8 капель концентрированной хлороводородной кислоты. Осторожно нагреть. Отметить неполное растворение припоя в горячей концентрированной хлороводородной кислоте. Какие вещества получились? Написать уравнения реакций.

Охладить раствор. Часть раствора перенести пипеткой в чистую пробирку. В виде каких ионов находится в растворе олово? Установить присутствие ионов двухвалентного олова по их восстановительным свойствам. Может ли свинец помешать обнаружению олова этими реакциями? Ответ мотивировать.

#### РАБОТА № 37. СИНТЕЗ ДИОКСИДА СВИНЦА

**Приборы и реактивы.** Весы техно-химические. Фильтровальная бумага. Фильтры бумажные. Воронка стеклянная. Воронка Бюхнера с колбой Бунзена. Ступка фарфоровая с пестиком. Стаканы химические вместимостью 100 мл. Штатив с кольцом. Асбестовая сетка. Сушильный шкаф. Ацетат свинца. Белильная известь. Азотная кислота (0,2 н.).

**Выполнение работы.** Отвесить 3 г ацетата свинца и растворить его в 20 мл 2 н. уксусной кислоты. Рассчитать количество белильной извести, необходимое для реакции:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 + CaCl_2 + 2HCH_3COO$$
Отвесить на весах количество, в 2 раза больше рассчитанного, и приготовить из него насыщенный раствор, для чего навеску хлорной извести тщательно растереть в ступке с 5 мл воды, прибавить еще 10 мл воды, размешать и профильтровать через гладкий фильтр в химический стакан. Раствор ацетата свинца нагреть до  $50^\circ\text{C}$  и при помешивании прилить его к раствору хлорной извести, после чего реакционную смесь кипятить 10—

15 мин до выпадения осадка. После охлаждения осадок диоксида свинца отфильтровать и промыть 2—3 раза водой на воронке Бюхнера. Осадок вместе с фильтром вынуть из воронки Бюхнера и высушить в сушильном шкафу при 100 °С. Полученный диоксид свинца взвесить, рассчитать выход (в %) по ацетату свинца и сдать преподавателю. Написать отчет о проделанной работе.

## ГЛАВА 16

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIIA

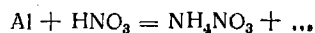
#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать уравнения реакций получения: а) бора из борной кислоты, б) алюминия из  $Al_2O_3$ .
2. Ионизационные потенциалы алюминия первый, второй и третий значительно меньше соответствующих ионизационных потенциалов бора. Как это отражается на степени ионности связи в молекулах  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3$ .
3. Написать уравнение реакции взаимодействия бора с концентрированной азотной кислотой, учитывая, что при этом образуется борная кислота.
4. Какие вещества получаются при постепенном прокаливании ортоборной кислоты? Написать уравнения соответствующих реакций и названия полученных веществ.
5. Какие ионы находятся в разбавленном водном растворе тетрабората натрия? Ответ мотивировать.
6. Раствор ортоборной кислоты не реагирует с содой на холоду, при кипячении идет реакция образования тетрабората натрия. Написать соответствующее уравнение реакции и объяснить, почему реакция идет при кипячении и не идет на холоду.
7. Какие вещества образуются при взаимодействии растворов: а)  $H_3BO_3 + NaOH$ , б)  $Na_2B_4O_7 + NaOH$ , в)  $Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + H_2O$ , при сплавлении: а)  $Cr_2O_3 + B_2O_3$ , б)  $Na_2B_4O_7 + NiSO_4$ . Написать соответствующие уравнения.
8. Что представляют собой по химическому составу: а) бориды, б) бораны, в) бораты. Написать формулу каждого из указанных соединений.
9. За счет перекрывания каких электронных орбиталей образуется связь в молекуле  $BCl_3$ ? Изобразить пространственную конфигурацию этой молекулы.
10. Написать уравнения реакций взаимодействия алюминия: а) с разбавленными серной и азотной кислотами, б) с концентрированными серной и азотной, в) с водным раствором едкого натра.
11. Почему алюминий растворяется в водном растворе карбоната натрия? Написать уравнение соответствующей реакции.
12. Какой раствор нельзя кипятить в алюминиевом сосуде: нитрата натрия, нитрата ртути, соды, хлорида калия?  
Ответ обосновать, написав соответствующие уравнения реакций.
13. Корунд нерастворим в кислотах, а продукт сплавления его со щелочью легко растворяется в кислоте. Написать уравнения реакций: сплавления корунда со щелочью и взаимодействия полученного продукта с серной кислотой.
14. Как практически убедиться в амфотерных свойствах гидроксида алюминия? Написать уравнения соответствующих реакций.
15. При действии избытка гидроксида калия и гидроксида аммония на раствор сульфата алюминия выпавший вначале осадок сохраняется только в одном случае. Указать, в каком именно. Написать уравнения реакций.

16. Действием какого реактива можно перевести ионы  $Al^{3+}$  в ионы  $[Al(OH)_6]^{3-}$ ? Написать соответствующее ионное и молекулярное уравнения.
17. Как из  $Na_3[Al(OH)_6]$  в растворе получить сульфат алюминия? Написать соответствующее уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.
18. Каков состав алюмоаммонийных квасцов? Написать формулу и уравнение диссоциации этой соли в растворе. Какова реакция среды раствора этой соли? Почему?
19. Раствор, содержащий сульфат алюминия и ацетат натрия, прокипятить. Какое вещество выпало при этом в осадок? Написать уравнение реакции.
20. Написать уравнение реакции гидролиза алюмината калия.
21. Что будет наблюдаться при постепенном добавлении избытка хлороводородной кислоты к раствору алюмината калия? Какие соединения алюминия при этом образуются? Написать соответствующие уравнения реакций.
22. Какая реакция будет протекать в водном растворе, содержащем одновременно ионы  $Al^{3+}$  и ионы  $S^{2-}$ ? Написать соответствующее уравнение реакции.
23. В чем различие реакций взаимодействия хлоридов алюминия и бора с водой? Написать соответствующие уравнения.
24. Какие степени окисления проявляют галлий, индий и таллий? Какая степень окисления наиболее устойчива для каждого из элементов?
25. Какой из указанных оксидов является наиболее сильным окислителем  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Tl_2O_3$ ?
26. Как протекают реакции взаимодействия галлия, индия и таллия с кислотами: а) концентрированной хлороводородной, б) концентрированной азотной при нагревании? в) с едким натром? Написать соответствующие уравнения.
27. Как изменяется сила оснований в ряду:  $Ga(OH)_3$ ,  $In(OH)_3$ ,  $Tl(OH)_3$ ? Написать уравнения реакций, характеризующих свойства указанных гидроксидов: основные? амфотерные?
28. Как пойдут реакции взаимодействия хлоридов галлия (III) и таллия (III) с избытком едкого натра? Написать соответствующие уравнения.
29. Написать уравнение реакции получения тиосоли индия (III) из его хлорида.

### Примерный билет программированного контроля

1. Какому типу гибридизации отвечает молекула  $BF_3$ , если она имеет треугольную геометрическую форму?
- 1)  $sp^1$ , 2)  $sp^3$ , 3)  $sp^2$ , 4)  $p^3$ , 5) нет гибридизации.
2. В виде какого соединения получится бор при его взаимодействии с концентрированной азотной кислотой?
- 1)  $B(NO_3)_3$ , 2)  $B_2O_3$ , 3)  $H_2B_4O_7$ , 4)  $H_3BO_3$ , 5)  $HBO_2$ .
3. Действием какого вещества можно перевести ионы  $[Al(OH)_6]^{3-}$  в  $Al(OH)_3$ ?
- 1)  $NaOH$ , 2)  $H_2SO_4$ , 3)  $NH_3 \cdot H_2O$ , 4)  $H_2O$ , 5)  $Na_2SO_4$ .
4. В виде какого соединения будет алюминий при взаимодействии водных растворов хлорида алюминия и сульфида аммония?
- 1)  $Al_2S_3$ , 2)  $Al_2(SO_4)_3$ , 3)  $Al(OH)_3$ , 4)  $Al(OH)_2Cl$ , 5)  $(NH_4)_3[Al(OH)_6]$ .
5. Указать коэффициент при азотной кислоте в реакции:



- 1) 24, 2) 3, 3) 30, 4) 8, 5) 27.

### РАБОТА № 38. БОР

**Приборы и реактивы.** Водяная баня. Штатив. Стеклянные палочки. Платиновая проволочка. Фарфоровая палочка. Борная кислота. Бура. Магний (лента или порошок). Нитрат кобальта кристаллический, порошок. Сульфат хрома. Лакмус (нейтральный раствор). Универсальный индикатор. Бумага лакмусовая синяя. Метиловый спирт. Глицерин. Растворы: серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), нитрата серебра (0,1 н.), сульфата меди (0,5 н.), сульфата алюминия (0,5 н.),

буры (0,5 н., насыщенный горячий, насыщенный охлажденный). Горячий насыщенный раствор буры (34 г на 100 г воды) лаборант готовит в химическом стаканчике для всей группы и сохраняет в водяной бане при температуре около 80 °С.

### Опыт 1. Получение ортоборной (борной) кислоты

**Выполнение работы.** В пробирку с 5—6 каплями горячего насыщенного раствора буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  внести 2—3 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отметить быстрое выпадение кристаллов борной кислоты.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции получения борной кислоты из тетрабората натрия и серной кислоты. Солью какой кислоты является тетраборат натрия? Написать формулу этой кислоты.

### Опыт 2. Кислотные свойства борной кислоты

**Выполнение работы.** В трех пробирках с 5—8 каплями дистиллированной воды растворить при нагревании по несколько кристалликов борной кислоты. В одну из пробирок прибавить 3—5 капель нейтрального раствора лакмуса. Отметить изменение его окраски.

В другую пробирку внести кусочек магниевой ленты или 1 микрошпатель порошка магния. Отметить выделение газа. Какого?

В третью пробирку опустить на несколько секунд полоску универсальной индикаторной бумажки и сравнить ее окраску с окраской эталонной шкалы.

Сделать вывод о рН борной кислоты в полученном растворе.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: а) взаимодействия борной кислоты с магнием; б) диссоциации борной кислоты; в) значения рН в полученном растворе борной кислоты и константы диссоциации I ступени (см. Приложение, табл. 7). Сильным или слабым электролитом является борная кислота?

### Опыт 3. Характерные реакции борной кислоты

#### а) Окрашивание пламени

**Выполнение работы.** Накалить в пламени горелки фарфоровую палочку, отметить цвет пламени. Опустить накаленную палочку в порошок борной кислоты и вновь внести в пламя (у края внешнего конуса). Какую окраску пламени дает борная кислота?

#### б) Получение и горение борнометилового эфира

**Выполнение работы.** В тигелек внести 3—4 кристаллика  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 2—3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и 5—6 капель метилового спирта. Размешать смесь стеклянной палочкой, поджечь выделяющийся борнометиловый эфир  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ . Отметить окраску пламени.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) образования борной кислоты.

б) получения борнометилового эфира взаимодействием метилового спирта и борной кислоты.

Концентрированная серная кислота связывает образующуюся воду и препятствует гидролизу эфира.

Эту реакцию можно выполнить, заменив метиловый спирт трехатомным спиртом — глицерином —  $C_3H_5(OH)_3$ . В ушко платиновой проволоки взять несколько кристалликов борной кислоты, смочить ее каплей концентрированной серной кислоты и каплей глицерина. Внести в пламя горелки. Наблюдать интенсивно зеленое окрашивание пламени.

#### **Опыт 4. Гидролиз тетрабората натрия**

**Выполнение работы.** В пробирку с 5—6 каплями нейтрального раствора лакмуса добавить 3—4 капли раствора  $Na_2B_4O_7$ . Как изменилась окраска лакмуса?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакции ступенчатого гидролиза тетрабората натрия, учитывая, что в результате первой ступени гидролиза образуется ортоборная кислота и метаборат натрия  $NaBO_2$  и по второй ступени — ортоборная кислота и едкий натр.

#### **Опыт 5. Получение малорастворимых боратов**

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3—4 капли насыщенного раствора  $Na_2B_4O_7$  и добавить по несколько капель растворов: в первую — нитрата серебра, во вторую — сульфата меди, в третью — сульфата алюминия. Отметить цвета выпавших осадков.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что во всех реакциях участвует вода и получается борная кислота, выпадающие осадки представляют собой в первой пробирке метаборат серебра, во второй — основную соль меди  $CuOHBO_2$  — гидроксометаборат меди, в третьей пробирке — гидроксид алюминия. Почему в двух последних случаях не получились средние соли — борат меди и борат алюминия? Ответ объяснить, написав уравнения соответствующих реакций.

#### **Опыт 6. Получение перлов буры**

Борнокислые соли некоторых металлов характерно окрашены, и их растворы в расплавленной буре после охлаждения образуют цветные стекла, которые называются перлами.

а) *Получение перла  $Co(BO_2)_2$*

**Выполнение работы.** Несколько кристалликов буры положить на предметное стекло и рядом на некотором расстоянии немного растертого в порошок нитрата кобальта.



Нагреть в пламени горелки платиновую проволочку с ушком на конце и коснуться ею кристалликов буры. Снова нагреть проволочку с кристалликами буры до сплавления их в прозрачную стекловидную массу. Слегка охлажденной каплей осторожно коснуться порошка нитрата кобальта, чтобы захватить очень малое количество соли. Затем снова нагреть проволочку в пламени горелки до получения однородной стекловидной массы. Охладить перл и отметить его окраску.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций разложения тетрабората натрия на метаборат натрия и оксид бора и взаимодействия оксида бора с нитратом кобальта, прстекающего с образованием метабората кобальта и оксида азота (V).

Написать общее уравнение реакции взаимодействия буры с нитратом кобальта.

После опыта платиновую проволочку следует очистить, для чего легким постукиванием раздробить перл, промыть в хлороводородной кислоте и прокалить проволочку в пламени горелки.

#### б) Получение перла $Cr(BO_2)_3$

**Выполнение работы.** Повторить предыдущий опыт, заменив нитрат кобальта сульфатом хрома.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакций: разложения тетрабората натрия и взаимодействия оксида бора с сульфатом хрома.

Написать общее уравнение реакции взаимодействия сульфата хрома с бурой. Очистить проволочку, как указано выше.

### РАБОТА № 39. АЛЮМИНИЙ. ГАЛЛИЙ. ИНДИЙ

**Приборы и реактивы.** Водяная баня. Сетка асбестовая. Фильтровальная бумага. Наждачная бумага. Галлий (металл). Индий (металл). Алюминий (порошок, фольга или проволока). Иод кристаллический. Сера (порошок). Сульфат калия. Хлорид аммония. Растворы: лакмуса (нейтральный), едкого натра (2 н.), хлороводородной кислоты (2 н., плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной кислоты (2 н., плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), азотной кислоты (2 н., плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>), хлорида алюминия (0,5 н.), сульфата алюминия (0,5 н.), сульфата меди (0,5 н.), нитрата ртути (I) (0,5 н.), хлорида меди (0,5 н.), сульфида аммония или натрия (0,5 н.), хлорида галлия (0,5 н.), хлорида индия (0,5 н.).

#### Опыт 1. Взаимодействие алюминия с кислотами

##### а) Взаимодействие алюминия с разбавленными кислотами

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 5—8 капель 2 н. растворов кислот: хлороводородной, серной, азотной. В каждую пробирку опустить по маленькому кусочку алюминиевой фольги. Во всех ли случаях протекает реакция на холоду? Нагреть пробирки на водяной бане. Что наблюдается? Написать уравнения

реакций. Какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с разбавленной азотной кислотой? С разбавленными серной и хлороводородной?

*б) Взаимодействие алюминия с концентрированными кислотами*

**Выполнение работы.** Прodelать опыт, аналогичный опыту 1, а, заменив разбавленные кислоты концентрированными: хлороводородной (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), азотной (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>). Как протекают реакции на холоду? С какой кислотой алюминий не реагирует? Почему? Нагреть пробирку на водяной бане. Как влияет нагревание?

**Запись данных опыта.** Отметить наблюдаемые явления. Ответить на все вопросы. Написать уравнения реакций, учитывая, что при нагревании азотная кислота восстанавливается в основном до диоксида азота, а серная кислота до сернистого газа на холоду и частично до свободной серы при нагревании. Влияет ли изменение концентрации хлороводородной кислоты на характер ее взаимодействия с алюминием?

*в) Пассивация алюминия*

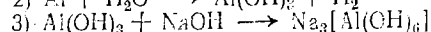
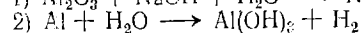
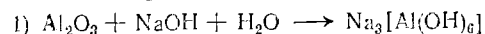
**Выполнение работы.** В пробирку с раствором хлороводородной кислоты (5—8 капель) опустить полоску алюминиевой фольги. Наблюдать выделение водорода. Вынуть алюминий из пробирки, ополоснуть водой и опустить в раствор концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>) на 2—3 мин. Вынуть, ополоснуть водой и снова опустить в пробирку с хлороводородной кислотой. Выделяется ли водород? Растворяется ли алюминий? Что произошло с алюминием?

**Опыт 2. Растворение алюминия в водном растворе щелочи**

**Выполнение работы.** Внести в пробирку полоску алюминиевой фольги и добавить 3—4 капли воды. Нагреть пробирку на водяной бане. Наблюдается ли выделение водорода? Добавить в пробирку 5—8 капель 2 н. раствора едкого натра. Отметить интенсивное выделение водорода.

**Запись данных опыта.** Отсутствие реакции алюминия с водой объясняется наличием на его поверхности плотной оксидной пленки, которая затрудняет доступ водородных ионов к поверхности металла. Добавленная щелочь растворяет оксидную пленку с образованием гидроксиалюмината и создает возможность непосредственного взаимодействия алюминия с водой.

Реакция протекает по схеме:



Подобрать коэффициенты к данным реакциям.

### Опыт 3. Взаимодействие амальгамированного алюминия с водой

При взаимодействии алюминия с солью ртути на поверхности металла образуется амальгама. Вследствие этого нарушается плотная структура защитной пленки, что дает возможность металлу проявить свою химическую активность. Алюминий начинает энергично реагировать с водой. При этом выделяется водород.

**Выполнение работы.** Полоску алюминия очистить наждачной бумагой, промыть водой, высушить фильтровальной бумагой и опустить в пробирку с дистиллированной водой (около  $\frac{1}{2}$  объема). Выделяется ли водород? Осторожно потереть поверхность алюминиевой пластинки стеклянной палочкой. Заметно ли выделение газа?

Вынуть из пробирки алюминий, вытереть его досуха, положить на кусочек фильтровальной бумаги и смочить его поверхность одной каплей раствора нитрата ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Через 2—3 мин высушить алюминий фильтровальной бумагой и снова опустить в пробирку с дистиллированной водой. Что наблюдается? Потереть поверхность алюминия стеклянной палочкой. Отметить выделение водорода и написать уравнения реакций: взаимодействия алюминия с нитратом ртути (I), взаимодействия алюминия с водой.

### Опыт 4. Влияние хлор-иона на коррозию алюминия

Ион хлора является сильным активатором коррозии. Его присутствие в растворе способствует разрушению защитной пленки оксида алюминия, вследствие чего коррозия усиливается.

**Выполнение работы.** В две пробирки поместить по кусочку алюминия и добавить в одну из них 5—8 капель раствора сульфата меди, а в другую — столько же раствора хлорида меди. Отметить различный результат в обоих случаях: в то время как в первой пробирке алюминий остается почти без изменения, во второй он быстро покрывается налетом меди.

Написать соответствующее уравнение реакции.

### Опыт 5. Взаимодействие алюминия с неметаллами

*а) Взаимодействие алюминия с иодом*

*Опыты а и б проводить в вытяжном шкафу.*

**Выполнение работы.** В тигелек или фарфоровую чашечку поместить по одному микрошпателю мелко растертого иода и порошка алюминия. Тщательно перемешать стеклянной палочкой. К смеси добавить 1—2 капли дистиллированной воды. Отметить появление паров иода.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции. Отметить тепловой эффект ее. (Вода в данном случае является катализатором).

*б) Взаимодействие алюминия с серой*

**Выполнение работы.** 5—6 микрошпателей порошка алюминия и вдвое большее количество растертой в порошок серы (или серного цвета) тщательно перемешать на кусочке фильтровальной бумаги. Приготовленную смесь перенести на асбестированную сетку, помещенную на кольцо штатива. Пламенем горелки нагреть сетку снизу, в том месте, где находится смесь. Во время нагревания смесь перемешивать стеклянной палочкой. Наблюдающиеся небольшие вспышки объясняются экзотермичностью процесса соединения алюминия с серой. Когда реакция закончится (вспышки прекратятся), горелку отставить. По охлаждению полученного сульфида алюминия перенести его с сетки в пробирку и сохранить для опыта 7, б.

Написать уравнение реакции получения сульфида алюминия.

**Опыт 6. Гидроксид алюминия, его получение и свойства**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 2—3 капли раствора соли алюминия и по 2—3 капли 2 н. раствора едкого натра до образования осадка гидроксида алюминия. В одну пробирку к полученному осадку прибавить 3—5 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, в другую — столько же 2 н. раствора едкого натра. Что происходит в обоих случаях?

**Запись данных опыта.** Сделать вывод о свойствах гидроксида алюминия.

Написать уравнения реакций: получения гидроксида алюминия и его взаимодействия с хлороводородной кислотой и едким натром, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный анион  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Указать названия полученных соединений алюминия. Написать схему равновесия диссоциации гидроксида алюминия. Как изменяется концентрация ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  при добавлении кислоты? При добавлении щелочи?

**Опыт 7. Гидролиз солей алюминия**

*а) Гидролиз хлорида алюминия*

**Выполнение работы.** В пробирку внести 5—6 капель нейтрального раствора лакмуса и 1—3 капли раствора хлорида алюминия. Отметить, как изменилась окраска лакмуса и объяснить причину этого изменения.

**Запись данных опыта.** Написать в молекулярном и ионном виде уравнение реакции гидролиза, протекающего преимущественно по первой ступени. Почему гидролиз этой соли не протекает до конца? Как можно уменьшить степень гидролиза этой соли?

### б) Гидролиз сульфида алюминия

**Выполнение работы.** В пробирку с полученным сульфидом алюминия (опыт 5, б) добавить 5—8 капель воды. Наблюдать выделение газа. Определить по запаху, какой газ выделяется? Какое соединение алюминия при этом получилось?

**Запись данных опыта.** Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции взаимодействия сульфида алюминия с водой. Объяснить, почему в данном случае гидролиз протекает практически необратимо.

### в) Совместный гидролиз хлорида алюминия и сульфида аммония

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 2—3 капли раствора соли алюминия и добавить столько же раствора сульфида аммония. Отметить выпадение осадка гидроксида алюминия и выделение сероводорода.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции совместного гидролиза двух солей. Почему в данном случае гидролиз протекает до конца? Произойдет ли в водном растворе аналогичная реакция, если сульфид аммония заменить сульфидом натрия? Возможно ли реакцией обмена между двумя соответствующими солями в водном растворе получить карбонат алюминия?

### Опыт 8. Взаимодействие галлия и индия с кислотами

**Выполнение работы.** В три пробирки положить по маленькому кусочку металлического галлия и прилить в каждую пробирку отдельно по 3—5 капель концентрированных кислот: хлороводородной (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), азотной (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>). Как идет реакция на холоду? Нагреть пробирки на водяной бане. Какой газ выделяется при растворении галлия в хлороводородной кислоте? Какие газы выделяются при взаимодействии с серной и азотной кислотами?

Аналогичный опыт проделать с индием. Одинаково ли интенсивно протекают реакции взаимодействия галлия и индия с кислотами? Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что во всех случаях галлий и индий окисляются до трехвалентного состояния.

### Опыт 9. Взаимодействие галлия и индия с щелочью в водном растворе

**Выполнение работы.** В две пробирки налить по 5—6 капель 6 н. раствора едкого натра и внести в одну пробирку маленький кусочек галлия, в другую — столько же индия. Осторожно нагреть пробирки на маленьком пламени горелки или на водяной бане. Что наблюдается в каждом случае?

**Запись данных опыта.** Отметить различие в свойствах галлия и индия. Какой металл по свойствам более похож на алюминий? Написать уравнение реакции галлия с едким натром, протекающей с выделением водорода и образованием тетрагидроксогаллата натрия  $\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]$ . Протекает ли заметно аналогичная реакция с индием?

**Опыт 10. Гидроксиды галлия и индия.**  
**Их получение и свойства**

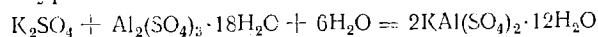
**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 5—6 капель растворов солей галлия. Осторожно по каплям добавлять едкий натр до выпадения осадка гидроксида галлия. Убедиться в его амфотерности, проделав соответствующий опыт. Что наблюдалось в каждом случае? Повторить аналогичный опыт с раствором соли индия. Что наблюдалось при действии на гидроксид индия кислоты? Какие свойства проявляет гидроксид индия?

**Запись данных опыта.** Отметить наблюдаемые явления. Сделать вывод о сравнительных свойствах гидроксидов галлия и индия. Написать уравнения протекающих реакций: а) образования гидроксидов  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  и  $\text{In}(\text{OH})_3$ , б) взаимодействия полученных гидроксидов с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный анион  $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$  и соответствующая соль. Указать названия всех полученных соединений.

**РАБОТА № 40. СИНТЕЗ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ**

**Приборы и реактивы.** Весы техно-химические. Разновесы. Часовые стекла. Стаканы химические вместимостью 100 мл. Стекланные палочки. Воронка Бюхнера. Колба Бунзена. Насос водоструйный. Штатив с кольцом. Фильтровальная бумага. Шпатель. Сетка асбестированная. Микроскоп. Предметные стекла. Сульфат калия. Сульфат алюминия, кристаллический. Вода дистиллированная.

**Выполнение работы.** На техно-химических весах отвесить 1,74 г сульфата калия и 6,66 г сульфата алюминия. В два химических стакана налить дистиллированной воды, в один 7 мл, в другой — 6 мл. Покрывать стаканы часовыми стеклами и нагреть до кипения. Растворить в первом стакане отвешенное количество сульфата калия и во втором — сульфата алюминия. Горячие растворы слить вместе (в стакан с сульфатом калия) и размешать. В результате реакции образуется двойная соль алюмокалиевых квасцов по уравнению



При непрерывном перемешивании и быстром охлаждении выпадают мелкие кристаллы квасцов. Для получения крупных кристаллов раствор следует оставить без перемешивания при медленном остывании. Выделившиеся кристаллы перенести на воронку Бюхнера, отфильтровать, высушить между листами фильтровальной бумаги и оставить сушиться некоторое время на воздухе. После чего взвесить и определить выход квасцов (в %).

Несколько мелких кристалликов положить на предметное стекло и рассмотреть под микроскопом. Зарисовать форму кристаллов. Исследовать полученную соль: доказать присутствие ионов  $Al^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$ , используя известные реакции. Написать уравнение диссоциации полученного вещества. Написать отчет о проведенной работе.

## ГЛАВА 17

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IВ

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать электронные формулы атомов цинка и кадмия. Какой из этих элементов обладает более выраженными металлическими свойствами? Почему?
2. Написать уравнение реакций растворения цинка в кислотах: а) хлороводородной; б) серной (концентрированной и разбавленной); в) азотной (концентрированной и разбавленной); г) в щелочи.
3. Какой из гидроксидов  $Zn(OH)_2$  или  $Cd(OH)_2$  должен проявлять более основные свойства? Ответ мотивировать.
4. Написать схему равновесия в системе осадок—раствор гидроксида цинка и указать смещение равновесия при добавлении кислоты и щелочи.
5. Какие ионы образуются при диссоциации в водном растворе соединения  $Zn(OH)_2 \cdot 2KOH$ ?
6. Написать формулы различных типов солей, которые образует гидроксид цинка.
7. При помощи каких реакций можно отличить находящиеся в растворе ионы: а)  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ; б)  $Hg^{2+}$  и  $Hg_2^{2+}$ ? Написать уравнения соответствующих реакций.
8. Написать уравнения реакций, протекающих при добавлении к раствору, содержащему ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$ , а) избытка щелочи; б) избытка раствора аммиака.
9. Написать координационные формулы и назвать следующие соединения: а)  $Zn(OH)_2 \cdot 2KOH$ ; б)  $Cd(OH)_2 \cdot 4NH_3$ ; в)  $2KI \cdot HgI_2$ .
10. Какая из солей —  $ZnCl_2$  или  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$  в 1 н. растворе имеет большую степень гидролиза? Ответ мотивировать.
11. Какой раствор следует взять для более полного осаждения сульфида цинка из раствора его соли:  $H_2S$  или  $(NH_4)_2S$ ? Ответ мотивировать.
12. К какому типу комплексов: внешне- или внутриорбитальному принадлежат соединения: а)  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ ; б)  $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ ? Являются они пара- или диамагнитными? Какова геометрическая форма их молекул?
13. Что произойдет, если раствор нитрата ртути (II) обработать избытком иодида калия? Написать уравнение реакции.
14. Написать уравнение реакции растворения ртути в концентрированной азотной кислоте: а) в избытке; б) в недостатке.
15. Привести примеры реакций, в которых а) цинк является восстановителем; б)  $Hg^{2+}$  — окислителем; в)  $Hg_2^{2+}$  — восстановителем.
16. На основании значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов решить, в какой среде цинк является более сильным восстановителем.
17. Вычислить стандартную энтальпию реакции восстановления оксида цинка монооксидом углерода (воспользоваться табличными данными).

## Примерный билет программированного контроля

1. Каково значение рН в растворе нитрата цинка?  
1)  $<7$ ; 2)  $\approx 7$ ; 3)  $\approx 10$ ; 4)  $\approx 12$ ; 5)  $\approx 14$ .
2. Чему равна сумма коэффициентов левой части уравнения реакции между цинком и раствором щелочи?  
1) 2; 3) 3; 4) 5; 5) 8; 2) 12.
3. Какова геометрическая форма гидроксокомплекса цинка?  
1) квадрат; 2) пирамида; 3) октаэдр; 4) тетраэдр; 5) треугольник.
4. Какое вещество выпадает в осадок при действии избытка концентрированного раствора KI на раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ?  
1)  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ; 2)  $\text{HgI}_2$ ; 3)  $\text{HgI}_2, \text{Hg}$ ; 4)  $\text{Hg}$ .
5. Какие вещества выпадут в осадок при действии избытка концентрированного раствора KOH на раствор, содержащий  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, \text{Cd}(\text{NO}_3)_2, \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ?  
1)  $\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Hg}$ ; 2)  $\text{Cd}(\text{OH})_2, \text{HgO}, \text{Hg}$ ; 3)  $\text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Hg}_2\text{O}$ ; 4)  $\text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Hg}_2(\text{OH})_2$ ; 5)  $\text{Cd}(\text{OH})_2, \text{HgO}$ .

## РАБОТА № 41. ЦИНК. КАДМИЙ

**Приборы и реактивы.** Тигель фарфоровый. Асбестированная сетка. Сульфат цинка. Сульфат кадмия. Цинк (пыль и гранулированный). Сера (серный цвет). Лакмусовая бумажка (красная). Лакмус (нейтральный раствор). Растворы: серной кислоты (2 н.; плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ); хлороводородной кислоты (2 н. и 1 н.); едкого натра (2 н.); едкого кали (концентрированный); аммиака (2 н.); сульфата кадмия (2 н.); сульфата цинка (2 н.); нитрата калия (0,5 н.); карбоната натрия (0,4 н.); сульфида аммония (насыщенный).

### Опыт 1. Растворение цинка в кислотах и щелочах

**Выполнение работы.** Налить в пробирку 4—5 капель 2 н. раствора серной кислоты, добавить 1 микрошпатель цинковой пыли и слегка подогреть. То же проделать с концентрированной серной кислотой (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ) и по запаху определить выделение сернистого газа.

Таким же образом проверить растворимость цинка в 2 н. растворе хлороводородной кислоты и в 2 н. растворе едкой щелочи.

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемое. Почему разбавленная и концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по-разному реагирует с цинком? Какой атом и в какой степени окисления является окислителем в том и другом случае?

### Опыт 2. Восстановительные свойства цинка

**Выполнение работы.** В фарфоровый тигелек поместить немного цинковой пыли, прибавить 4 капли 0,5 н. раствора нитрата калия и 4—5 капель концентрированного раствора едкой щелочи. Осторожно нагревая (на асбестированной сетке), довести содержимое тигелька почти до кипения. Наблюдать выделение аммиака по запаху и по посинению в нем красной лакмусовой бумажки, смоченной водой. Какая соль цинка должна получиться в данных условиях?

**Запись данных опыта.** Ответить на вопросы. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде. Обратить внимание



на высокую восстановительную способность цинка. Выписав соответствующие окислительно-восстановительные потенциалы, решить вопрос о том, будет ли цинк восстанавливать дихромат калия в кислой среде.

### Опыт 3. Гидроксиды цинка и кадмия и их свойства

**Выполнение работы.** Налить в две пробирки по 3—4 капли раствора соли цинка, в две другие — столько же раствора соли кадмия. В каждую пробирку добавлять по каплям 2 н. раствор едкой щелочи до появления белых студенистых осадков гидроксидов. Испытать отношение полученных гидроксидов к кислотам и щелочам.

**Запись данных опыта.** Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксидов цинка и кадмия? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Объяснить различие в свойствах гидроксидов.

### Опыт 4. Сульфиды цинка и кадмия

**Выполнение работы.** В две пробирки, в одной из которых содержится 3—4 капли раствора соли цинка, а в другой — столько же раствора соли кадмия, добавить по 2—3 капли насыщенного раствора сульфида аммония. Отметить цвета образовавшихся осадков и добавить в каждую пробирку по одной капле 1 н. хлороводородной кислоты. Какой из сульфидов более растворим в кислоте?

**Запись данных опыта.** Пользуясь правилом произведения растворимости, объяснить различную растворимость сульфидов цинка и кадмия в кислоте. Написать уравнения реакций.

### Опыт 5. Гидролиз солей цинка и кадмия

**Выполнение работы.** Поместить в одну пробирку несколько кристалликов соли цинка, в другую — столько же соли кадмия и растворить их в 1—2 каплях воды. Добавить в каждую пробирку по 2—3 капли раствора лакмуса и слегка подогреть. В третью пробирку налить 2—3 капли раствора лакмуса и 1—2 капли воды и сравнить цвет содержимого этой пробирки с окраской полученных растворов. На какую реакцию среды указывает окраска лакмуса в растворах солей? Написать в молекулярной и ионной форме уравнения процессов, вызывающих изменение окраски лакмуса.

### Опыт 6. Комплексные соединения цинка и кадмия

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 1 каплю раствора соли цинка и добавить 2 капли 2 н. раствора аммиака. Осадок какого вещества образовался? К полученному осадку приливать

по каплям избыток раствора аммиака до растворения осадка. Тот же опыт проделать с раствором соли кадмия.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций, считая, что характерным координационным числом для обоих ионов комплексообразователей является 4. Написать уравнения диссоциации полученных комплексных соединений и комплексных ионов, а также выражения констант их нестойкости. Выписать из табл. 12 Приложения числовые значения констант нестойкости обоих комплексов и объяснить различную прочность полученных комплексных ионов.

#### **РАБОТА № 42. СИНТЕЗ КАРБОНАТА КАДМИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ CO<sub>2</sub> В ПОЛУЧЕННОМ ПРОДУКТЕ**

**Приборы и реактивы.** Стаканы вместимостью 100 мл (2 шт.). Кристаллизатор. Воронка Бюхнера. Пробирка с отводной трубкой. Мерный цилиндр вместимостью 50 мл. Прибор для определения эквивалента металла. Сульфат кадмия. Карбонат натрия.

**Выполнение работы.** Взвесить на техно-химических весах 14 г сульфата кадмия, поместить его в стакан вместимостью 100 мл и приливать воду небольшими порциями, перемешивая стеклянной палочкой до полного растворения.

Рассчитать стехиометрически необходимое для образования карбоната кадмия количество карбоната натрия, отвесить его и растворить в другом стакане вместимостью 100 мл. Медленно нагреть второй раствор до кипения и прилить к нему первый раствор (сульфата кадмия). Поставить стакан в кристаллизатор с холодной водой и после охлаждения отфильтровать выпавший осадок карбоната кадмия на воронке Бюхнера, отжать его между листами фильтровальной бумаги и высушить в сушильном шкафу при температуре не выше 100 °С (при более высокой температуре соль разлагается). Взвесить полученное вещество и определить выход.

Содержание CO<sub>2</sub> в полученном продукте можно определить по объему диоксида углерода, выделяющегося при разложении CdCO<sub>3</sub>. (Метод определения объема CO<sub>2</sub> см. в работе № 6.)

#### **РАБОТА № 43. РТУТЬ**

*Металлическая ртуть и все ее соединения ядовиты. Пробирки, в которых проводились опыты, после работы следует сдать лаборанту и затем тщательно вымыть руки.*

**Приборы и реактивы.** Микроскоп. Фарфоровый тигель. Оксид ртути (II). Растворы: азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>); едкого натра (2 н.); сульфида аммония (насыщенный); нитрата ртути (II) (2 н.); нитрата ртути (I) (2 н.); хлорида натрия (насыщенный, 0,5 н.); иодида калия (0,5 н., 0,2 н.); роданида калия (насыщенный), нитрата серебра (2 н.); хлорида кобальта (насыщенный); хлорида олова (II) (0,5 н.); аммиака (2 н.); сероводородной воды.

### Опыт 1. Взаимодействие солей ртути со щелочью

**Выполнение работы.** В одну пробирку внести 3 капли раствора нитрата ртути (II), в другую — 3 капли раствора нитрата ртути (I). К каждому раствору прибавить по 2 капли 2 н. раствора едкой щелочи и наблюдать осаждение в первой пробирке оксида ртути (II)  $\text{HgO}$ . Во второй пробирке осадок представляет собой смесь продуктов диспропорционирования оксида ртути (I): оксид ртути (II) и металлическую ртуть. Отметить цвета осадков, написать уравнения прореагировавших реакций.

### Опыт 2. Получение малорастворимых солей ртути

#### а) Получение хлоридов ртути

**Выполнение работы.** В одной пробирке получить хлорид ртути (II), во второй — хлорид ртути (I), действуя 0,5 н. раствором хлорида натрия на соответствующие нитраты ртути.

**Запись данных опыта.** На основании наблюдения сделать заключение о сравнительной растворимости сулемы  $\text{HgCl}_2$  и каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Написать уравнения реакций.

#### б) Получение иодидов ртути

**Выполнение работы.** Получить иодид ртути (II) и иодид ртути (I), действуя 0,5 н. раствором иодида калия на соответствующие нитраты ртути в двух пробирках (раствор иодида калия добавлять по одной капле, до выпадения осадков).

Отметить цвета образовавшихся осадков.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций, учитывая, что ион  $\text{Hg}_2^{2+}$  склонен к диспропорционированию с образованием  $\text{Hg}^{2+}$  и выделением свободной ртути.

#### в) Действие сероводорода на соли ртути

**Выполнение работы.** Подействовать сероводородной водой на растворы нитрата ртути (II) и нитрата ртути (I) в двух пробирках. Отметить цвета образовавшихся осадков.

Написать уравнения прореагировавших реакций, учитывая, что для ртути (I) сульфид совершенно неустойчив и при действии на его соль сероводородной воды сразу образуются сульфид ртути (II) и металлическая ртуть.

### Опыт 3. Комплексные соединения ртути

#### а) Взаимодействие нитрата ртути (II) с избытком иодида калия

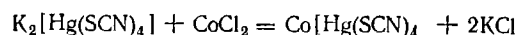
**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 1—2 капли нитрата ртути (II) и осадить иодид ртути, добавив в пробирку 2 капли раствора иодида калия. Прибавить избыток иодида калия (10—12 капель). Что произошло с осадком? Что можно сказать о рас-

творимости полученного комплексного соединения  $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$ ?  
Написать координационную формулу комплексного соединения  $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$ , учитывая, что ион ртути  $\text{Hg}^{2+}$  имеет координационное число, равное 4. К полученному раствору добавить 2 капли раствора нитрата серебра. Какова растворимость полученного комплексного соединения  $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ ?

**Запись данных опыта.** Ответить на вопросы, назвать обе комплексные соли и написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Написать выражение константы нестойкости полученного комплексного аниона.

*б) Взаимодействие нитрата ртути (II) с избытком роданида калия*

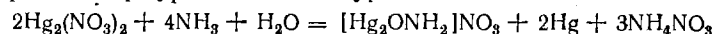
**Выполнение работы.** К 2—3 каплям раствора нитрата ртути (II) прилить 4—5 капель насыщенного раствора роданида калия. Написать координационную формулу образующегося растворимого комплексного соединения  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{KSCN}$ . Добавить 2—3 капли насыщенного раствора хлорида кобальта. При этом протекает реакция



**Запись данных опыта.** Написать уравнение в ионной форме. Обратить внимание на цвет образовавшегося осадка. Привести названия полученных в опыте комплексных соединений.

*в) Взаимодействие солей ртути с раствором аммиака*

**Выполнение работы.** В одну пробирку поместить 2 капли раствора нитрата ртути (II), в другую — столько же нитрата ртути (I). В каждую пробирку добавить по 1—2 капли 2 н. раствора аммиака. Наблюдать в первой пробирке выпадение белого осадка нитрата меркураммония  $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{NO}_3$ ; во второй пробирке заметен черный осадок металлической ртути, которая образуется наряду с нитратом меркураммония по уравнению:



В присутствии аммиака распад  $\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$  так усиливается, что получить аммиачное производное ртути (I) практически невозможно.

В чем отличие реакции взаимодействия с аммиаком солей ртути от солей цинка и кадмия?

#### **Опыт 4. Окислительные свойства солей ртути**

**Выполнение работы.** Налить в пробирку 2 капли раствора нитрата ртути (II) и добавить 3 капли 0,5 н. раствора хлорида олова. Наблюдать после первой капли появление белого осадка каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Через 3—4 мин осадок темнеет. Почему? Написать уравнения протекающих реакций.

## Опыт 5. Восстановительные свойства солей ртути (I)

**Выполнение работы.** Поместить в фарфоровый тигель 7—8 капель раствора нитрата ртути (I), прибавить 2 капли концентрированной азотной кислоты (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ) и кипятить 1—2 мин. Охладить жидкость и пипеткой перенести ее в пробирку. В другую пробирку поместить равный объем раствора нитрата ртути (I) и к обоим растворам прибавить по 2 капли насыщенного раствора хлорида натрия. В чем различие поведения обоих растворов? Чем это можно объяснить? Написать уравнения реакций. Ответить на вопросы.

## ГЛАВА 18

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IV

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Указать положение меди и серебра в периодической системе элементов и написать электронные формулы их атомов. Почему восстановительные свойства у меди и серебра выражены слабее, чем у щелочных металлов?

2. Что произойдет при действии на медь кислотами: а) хлороводородной разбавленной; б) азотной разбавленной; в) азотной концентрированной? Написать уравнения протекающих реакций.

3. Что произойдет при действии на медь серной кислотой:

а) разбавленной; б) концентрированной при кипячении?

4. Написать уравнение реакции образования основного карбоната меди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  при действии на медь паров воды, кислорода и диоксида углерода.

5. Гидроксид меди (II) растворим в разбавленных кислотах и в растворе аммиака. Однотипны ли протекающие при этом реакции? Написать в молекулярном и ионном виде соответствующие уравнения реакций.

6. Какое основание  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  или  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  проявляет более основные свойства? Почему?

7. Сильноосновные или слабоосновные свойства проявляет оксид серебра (I), если в разбавленном растворе нитрата серебра наблюдается нейтральная реакция?

8. Указать окислитель и восстановитель в реакции взаимодействия оксида серебра с пероксидом водорода, если при этом происходит выделение газообразного кислорода? Написать уравнение протекающей реакции.

9. Почему малорастворимый в воде и кислотах хлорид серебра растворяется в водном растворе аммиака? Написать ионное уравнение протекающей при этом реакции и объяснить процесс растворения, пользуясь правилом произведения растворимости.

10. Написать формулы циано- и амминокомплексов серебра, принимая координационное число серебра равным 2. Чем отличаются комплексные ионы серебра в этих двух соединениях?

11. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, установить, можно ли  $\text{Fe}^{2+}$ -ионами восстановить следующие ионы до свободных металлов: а)  $\text{Cu}^{2+}$ ; б)  $\text{Ag}^+$ ; в)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ?

#### Примерный билет программированного контроля

1. В каких кислотах можно растворить металлическую медь?

1)  $\text{HCl}$  (разб.); 2)  $\text{HCl}$  (конц.); 3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.); 4)  $\text{HNO}_3$  (разб.); 5)  $\text{HNO}_3$  (конц.).

2) Какие соли меди мало растворимы в воде?

1)  $\text{CuCl}_2$ ; 2)  $\text{CuS}$ ; 3)  $\text{CuSO}_4$ ; 4)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; 5)  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .

3. Какая из приведенных ниже формул отвечает комплексному гидроксиду тетраамминмеди (II)?

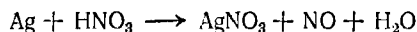
1)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{OH})_2$ ; 2)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ; 3)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3](\text{OH})_2$ ;

4)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ; 5)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}$ .

4. Каков характер оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ , если раствор соли  $\text{AgNO}_3$  показывает нейтральную реакцию?

1) сильно основной; 2) слабо основной; 3) амфотерный; 4) несолеобразующий.

5. Подобрать коэффициенты в уравнении реакции и указать, какой теоретический объем при нормальных условиях займет  $\text{NO}$  при растворении 10,8 г серебра в азотной кислоте:



1) 22,4 л; 2) 11,2 л; 3) 0,75 л; 4) 7,47 л; 5) 5,6 л.

#### РАБОТА № 44. МЕДЬ

**Приборы и реактивы.** Микроколбочка. Прибор для восстановления меди. Оксид меди (II). Уголь (порошок). Цинк (гранулированный). Медь (проволока и стружка). Растворы: сероводородная вода (свежеприготовленная); крахмала; формалина (10%-ный); азотной кислоты (2 н.; плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>); серной кислоты (4 н., 2 н.; плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>); хлороводородной кислоты (2 н.; плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); едкого натра или кали (2 н.); аммиака (2 н.); сульфата меди (II) (0,5 н.); хлорида меди (II) (0,5 н.); карбоната натрия (2 н.); иодида калия (0,5 н.); тиосульфата натрия (0,5 н.); сульфита натрия (0,5 н.).

#### Опыт 1. Восстановление оксида меди (II)

##### а) Восстановление оксида меди (II) углем

**Выполнение работы.** На листе чистой бумаги тщательно перемешать палочкой оксид меди (II) (2—3 микрошпателя) с таким же объемом порошка древесного угля. Полученную смесь перенести в цилиндрическую пробирку, закрепить последнюю в штативе в горизонтальном положении и нагревать смесь сильным пламенем горелки 5—10 мин. Наблюдать процесс восстановления оксида меди (II) до металлической меди (изменение окраски). Обратит внимание на происходящее при этом разогревание смеси до красного каления.

Если на стенках пробирки получится трудно отмываемый налет меди, нужно налить в пробирку 2—3 капли концентрированной азотной кислоты, которая полностью растворит образовавшуюся медь.

Написать уравнение реакции восстановления оксида меди (II).

##### б) Восстановление оксида меди (II) водородом

**Выполнение работы.** Закрепить микроколбочку в штативе, наполнить ее на  $\frac{2}{3}$  объема 4 н. раствором серной кислоты. Внести в микроколбу кусочек цинка и закрыть ее пробкой с изогнутой трубкой (см. рис. 25). В изгиб газоотводной трубки заранее поместить микрошпатель порошка оксида меди (II). Пропускать водород над оксидом меди 1—2 мин без нагревания. Когда воздух из собранного прибора будет вытеснен водородом, нагреть изгиб

трубки с оксидом меди (II) слабым пламенем горелки. Что наблюдается?

Написать уравнение реакции восстановления оксида меди (II) водородом.

#### **Опыт 2. Взаимодействие меди с разбавленными и концентрированными кислотами**

**Выполнение работы.** В три пробирки поместить по кусочку меди и прибавить по 5—6 капель 2 н. растворов кислот: в первую — хлороводородной, во вторую — серной, в третью — азотной. Окрасился ли раствор в пробирках в сине-голубой цвет, характерный для иона  $\text{Cu}^{2+}$ ?

Проделать аналогичный опыт с концентрированными кислотами — хлороводородной (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ), серной (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ) и азотной (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ) без нагревания и при нагревании (*осторожно!*). С какими кислотами взаимодействует медь?

**Запись данных опыта.** При написании уравнения реакции взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой, считать, что азотная кислота восстанавливается до NO. Почему медь не взаимодействует с хлороводородной кислотой и с разбавленной серной кислотой?

Написать уравнения реакций взаимодействия меди с концентрированными кислотами, считая, что концентрированная азотная кислота восстанавливается медью до диоксида азота, а серная — до диоксида серы.

#### **Опыт 3. Взаимодействие оксида меди (II) с кислотами**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести 2—3 микрошпателя оксида меди (II) и прибавить по 5—6 капель 2 н. кислот, в одну пробирку — хлороводородной, в другую — серной. Наблюдать в обоих случаях появление окраски раствора.

Написать уравнения реакций взаимодействия оксида меди (II) с  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### **Опыт 4. Получение гидроксида меди (II) и исследование его свойств**

*а) Получение гидроксида меди (II) и разложение его при нагревании*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку по 3—4 капли раствора сульфата меди (II) и 2 н. раствора щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). Осторожно нагреть пробирку с полученным осадком. Как изменяется цвет осадка при превращении гидроксида меди (II) в оксид?

Написать уравнения реакций образования гидроксида меди (II) и его разложения.

*б) Отношение гидроксида меди (II) к кислотам и щелочам*

**Выполнение работы.** Получить в двух пробирках гидроксид меди (II). К полученным осадкам прибавить в одну пробирку 5—6 капель 2 н. раствора серной кислоты, в другую — столько же 2 н. раствора щелочи.

**Запись данных опыта.** В каком случае происходит растворение осадка? Какой вывод можно сделать из этого опыта о свойствах гидроксида меди (II)?

**Примечание.** В избытке концентрированного раствора щелочи гидроксид меди (II) растворяется с образованием купратов типа  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ . Однако последние весьма неустойчивы и при разбавлении раствора разлагаются с выделением  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Это показывает, что кислотные свойства гидроксида меди (II) выражены чрезвычайно слабо.

**Опыт 5. Получение малорастворимых солей меди (II)**

*а) Получение сульфида меди (II)*

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором сульфата или хлорида меди (II) (2—3 капли) прибавить столько же сероводородной воды.

**Запись данных опыта.** Отметить цвет выпавшего осадка сульфида меди (II). Написать в молекулярном и ионном виде уравнение реакции его образования.

*б) Получение основного карбоната меди (II)*

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором сульфата меди (II) (2—3 капли) прибавить такое же количество раствора соды. Наблюдать выпадение зеленого осадка гидрокарбоната меди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . Почему при взаимодействии солей меди с раствором соды не выпадает средний карбонат меди?

Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди (II) с содой при участии воды.

**Опыт 6. Получение иодида меди (I)**

**Выполнение работы.** Внести в пробирку по 3 капли растворов сульфата меди (II) и иодида калия. Отметить образование осадка и окрашивание содержимого пробирки в желтый цвет. Доказать с помощью раствора крахмала, что желтая окраска обусловлена выделением свободного иода.

Для определения цвета выпавшего осадка иодида меди (I) необходимо свободный иод, маскирующий своей окраской цвет осадка, перевести в бесцветный ион. Для этого прибавить в пробирку несколько капель раствора сульфита натрия до исчезновения желтой окраски. Осадок сохранить для опыта 8, а.

**Запись данных опыта.** Каков цвет иодида меди (I)? Написать уравнения реакций:



- а) взаимодействия сульфата меди (II) с иодидом калия;
- б) взаимодействия иода с сульфитом натрия в присутствии воды.

Чем объясняется устойчивость иодида меди (I)?

#### Опыт 7. Получение оксида меди (I)

**Выполнение работы.** Поместить в микроколбочку 3—4 капли раствора хлорида меди (II) и 5—6 капель 10%-ного раствора формальдегида HCHO. Нагреть полученную смесь до кипения. Прибавить в колбочку 4—5 капель 2 н. раствора едкого натра и наблюдать выпадение желтого осадка тонкодисперсного гидроксида меди (I). Как изменился цвет раствора? Продолжать слабое кипячение содержимого колбочки до перехода цвета осадка в красный, характерный для оксида меди (I). Сравнить цвет полученного оксида меди (I) с цветом оксида меди (II) (см. опыт 4, а).

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) получения гидроксида меди (I) восстановлением хлорида меди (II) формальдегидом в щелочной среде. Учесть, что формальдегид HCHO окисляется при этом до муравьиной кислоты HCOOH, которая с гидроксидом натрия образует соль — формиат натрия HCOONa;

б) получения оксида меди (I) из ее гидроксида.

#### Опыт 8. Комплексные соединения меди

а) *Получение комплексного тиосульфата меди (I)*

**Выполнение работы.** В пробирку с осадком иодида меди (I), полученным в опыте 6, прибавить несколько капель раствора тиосульфата натрия. Наблюдать полное растворение осадка, происходящее вследствие образования хорошо растворимого комплексного тиосульфата меди (I).

**Запись данных опыта.** Написать уравнение протекающей реакции, учитывая, что ионы  $S_2O_3^{2-}$  являются монодентатными лигандами, а координационное число  $Cu^+$ -иона равно 2.

б) *Получение аминокомплекса меди (II)*

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором сульфата меди (II) (2—3 капли) прибавлять по каплям 2 н. раствор аммиака до полного растворения осадка основной соли  $(CuOH)_2SO_4$ , выпавшего при добавлении первых капель раствора аммиака.

Отметить окраску исходного раствора сульфата меди и раствора, получившегося после растворения осадка.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) взаимодействия сульфата меди (II) с раствором аммиака с образованием основного сульфата меди (II);

б) растворения основного сульфата меди (II) в избытке аммиака с одновременным образованием комплексной соли и ком-

плексного основания меди (II), учитывая, что координационное число  $\text{Cu}^{2+}$  равно 4;

в) диссоциации полученных комплексных соединений меди.

Какое основание сильнее: гидроксид меди (II) или гидроксид тетраамминмеди (II)?

Какие ионы обуславливают окраску раствора, содержащего аминокомплексы меди?

#### РАБОТА № 45. СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРА, АКТИВИРОВАННОГО МЕДЬЮ

**Приборы и реактивы.** Фарфоровая чашка. Фарфоровый пестик. Мерные цилиндры вместимостью 10 и 25 мл (или бюретки). Сушильный шкаф. Муфельная печь. Тигельные щипцы. Фильтровальная бумага. Сульфид цинка (марки «для люминофоров»). Растворы: сульфата меди, содержащего  $4 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов в 1 мл; хлорида натрия, содержащего  $4 \cdot 10^{-2}$  г NaCl в 1 мл.

Люминофорами называют вещества, которые обладают способностью под действием внешних факторов ( $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц, света, электрического тока и др.) светиться — люминесцировать. К ним относятся соединения ряда *d*-элементов, в частности их сульфиды. Сущность явления состоит в возбуждении электронов люминесцирующего вещества под действием постороннего энергетического воздействия и последующем их возврате на низкие энергетические уровни, сопровождающемся излучением света. Люминесцентные свойства увеличиваются при добавлении активаторов. Люминофоры применяют для изготовления светящихся красок, покрытия экранов для рентгеновских лучей, телевизоров и др. Все люминофоры являются полупроводниками.

**Выполнение работы.** Для синтеза люминофора использовать 20 г кристаллического сульфида цинка ZnS (х. ч. марки «для люминофоров»), раствор сульфата меди (II), содержащий  $4 \cdot 10^{-4}$  г/мл ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , и раствор хлорида натрия, содержащий  $4 \cdot 10^{-2}$  г/мл NaCl.

Рассчитать объемы растворов сульфата меди и хлорида натрия, если на 1 г ZnS должно быть добавлено  $2 \cdot 10^{-4}$  г меди, а хлорид натрия должен составлять 2% (масс.) от навески ZnS.

Отвесить на техно-химических весах 20 г сульфида цинка в предварительно взвешенной фарфоровой чашке. Рассчитанные объемы растворов отмерить мерными цилиндрами или бюретками (для каждого раствора использовать отдельный мерный цилиндр или бюретку) и перенести в чашку с сульфидом цинка. Тщательно перемешать смесь стеклянной палочкой до получения сметанообразной массы. Полученную однородную массу поставить в сушильный шкаф при 105—120 °С, накрыв фарфоровую чашку фильтровальной бумагой. Через каждые 10 мин вынимать чашку и вначале перемешивать массу палочкой, затем растереть пестиком.

Сушка считается оконченной, когда масса превратится в порошок, пылящий при постукивании стеклянной палочкой. Полученный порошок растереть пестиком в ступке и перенести неболь-

шими порциями в фарфоровый тигель, уплотняя каждую перенесенную порцию легким постукиванием тигля о стол.

Пользуясь тигельными щипцами, поместить тигель в горячую муфельную печь при 750—800 °С и держать в ней 30 мин, после чего тигель вынуть и охладить в эксикаторе. Полученный спекшийся королек является люминофором. Убедиться в этом следующим образом. Не вынимая королек из тигля, удалить с его поверхности корочку и подержать 2—3 мин на солнечном свете или поднести к зажженной электрической лампе. Затем быстро перенести тигель с королем в затемненное помещение или в коробку, оклеенную внутри черной бумагой. Наблюдать свечение королька и уменьшение интенсивности свечения во времени. Повторить освещение люминофора и вновь наблюдать усиление его люминесцентных свойств. Проверить тем же способом отсутствие свечения исходного сульфида цинка, не активированного медью. В других условиях, например, в спинтарископе, экран которого покрыт чистым  $ZnS$ , под влиянием  $\alpha$ -лучей наблюдаются резкие вспышки света — сцинтилляции, позволяющие вести счет отдельных  $\alpha$ -частиц.

#### РАБОТА № 46. СЕРЕБРО \*

**Приборы и реактивы.** Стаканчик. Сероводородная вода. Растворы: едкого натра (2 н.); аммиака (2 н.; 25%-ный); азотной кислоты (2 н.); иодида калия (0,1 н.); тиосульфата натрия (0,5 н.); нитрата серебра (0,1 н.); хлорида олова (II) (0,5 н.); глюкозы (10%-ный); хлорида калия (0,5 н.); бромид калия (0,5 н.); сульфата натрия (0,5 н.); хромата калия (0,5 н.).

##### Опыт 1. Получение оксида серебра

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором нитрата серебра (3—4 капли) прибавить несколько капель 2 н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка оксида серебра. Осадок  $Ag_2O$  сохранить для опыта 3, б.

**Запись данных опыта.** Какое заключение о прочности гидроксида серебра можно сделать на основании этого опыта? Чем это объясняется? Написать уравнения реакций образования гидроксида серебра и его распада.

##### Опыт 2. Окислительные свойства оксида серебра

*а) Взаимодействие оксида серебра с хлоридом олова (II) в щелочной среде*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 2—3 капли раствора хлорида олова (II) и добавить по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до растворения выпавшего вначале осадка гидроксида олова (II). К полученному щелочному раствору  $Na_2[Sn(OH)_4]$  при-

\* Все остатки растворов, содержащих соли серебра, сдавать лаборанту,

бавить 1—2 капли нитрата серебра. Наблюдать выпадение черного порошка металлического серебра.

Образование серебра может быть доказано тем, что выпавший осадок не растворяется при добавлении 5—6 капель 2 н. раствора аммиака в отличие от оксида серебра. Проверить опытным путем.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) образования тетрагидроксоантата (II) натрия из хлорида олова (II);

б) взаимодействия нитрата серебра со щелочью;

в) взаимодействия тетрагидроксоантата (II) натрия с оксидом серебра с образованием гексагидроксоантата (IV) натрия и элементарного серебра, учитывая, что в реакции принимает участие вода;

г) общее уравнение реакции взаимодействия хлорида олова (II) с оксидом серебра в присутствии щелочи.

### б) Получение серебряного зеркала

**Выполнение работы.** В маленьком стаканчике нагреть до кипения 25—50 мл воды, после чего отставить горелку. В пробирку внести 4—5 капель раствора нитрата серебра и прибавить 2—5 капель 2 н. раствора аммиака, встряхивая пробирку после прибавления каждой капли до растворения выпавшего вначале осадка  $\text{Ag}_2\text{O}$  (избегать избытка  $\text{NH}_3$ ). К полученному прозрачному раствору прибавить 10%-ный раствор глюкозы  $\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{CHO}$  в объеме, равном суммарному объему нитрата серебра и аммиака, находящихся в пробирке. Перемешать раствор и поставить пробирку в стаканчик с горячей водой. Через 2—3 мин вынуть пробирку из стаканчика и, вылив раствор, ополоснуть ее водой из промывалки. Какое вещество выделилось из раствора на стенках пробирки?

Написать уравнение реакции, считая, что глюкоза переходит в глюконовую кислоту  $\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{COOH}$ .

### Опыт 3. Малорастворимые и комплексные соединения серебра

#### а) Получение аммиокомплексов серебра (1)

**Выполнение работы.** В четыре пробирки внести по 2 капли раствора нитрата серебра. В одну пробирку добавить 2 капли хлорида калия, во вторую — бромида калия, в третью — иодида калия, в четвертую — хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Отметить цвета выпавших осадков. Добавить во все четыре пробирки по 3 капли 25%-ного раствора аммиака. Осадки каких веществ практически полностью растворились в аммиаке? Одинаково ли активно идет взаимодействие хлорида, бромида и иодида серебра с аммиаком?

**Запись данных опыта.** Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций:

а) образования малорастворимых солей серебра;

б) растворения хлорида, бромида и хромата серебра в аммиаке с образованием комплексных соединений, учитывая, что координационное число  $\text{Ag}^+$ -иона равно 2.

На основании своих наблюдений и значений произведений растворимости галогенидов серебра объяснить различие их растворимости в аммиаке.

*б) Получение комплексного основания серебра*

**Выполнение работы.** К осадку оксида серебра, полученному в опыте 1, прибавлять по каплям 2 н. раствор аммиака. Наблюдать растворение осадка вследствие образования растворимого комплексного основания серебра. Написать уравнение протекающей реакции.

*в) Получение комплексных сульфита и тиосульфата серебра*

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором нитрата серебра прибавлять по каплям раствор тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и наблюдать растворение выпавшего вначале осадка тиосульфата серебра.

Аналогично провести опыт взаимодействия нитрата серебра с сульфитом натрия.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) взаимодействия нитрата серебра с тиосульфатом натрия с образованием тиосульфата серебра и с сульфитом натрия с выпадением в осадок сульфита серебра;

б) растворения осадков в избытке осадителя, считая, что  $\text{SO}_3^{2-}$ -ион и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ион монодентатны, а координационное число  $\text{Ag}^+$ -иона равно 2.

**Опыт 4. Контрольный**

**Выполнение работы.** Получить у преподавателя несколько капель раствора для исследования на содержание в нем  $\text{Ag}^+$ -иона. Прибавить к нему 3—4 капли 2 н.  $\text{HCl}$ . Невыпадение осадка укажет на отсутствие  $\text{Ag}^+$ -иона в исследуемом растворе.

В случае выпадения белого осадка доказать, что осадок представляет собой соль серебра, проделав следующие опыты, характерные для  $\text{Ag}^+$ -иона. Добавить в ту же пробирку по каплям 25%-ный раствор аммиака до полного превращения выпавшего  $\text{AgCl}$  в растворимый комплексный аммиакат серебра. Разделить полученный аммиачный раствор на 3 пробирки. В одну пробирку прибавить несколько капель 2 н.  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции (проба на лакмусовую бумажку). Наблюдать вновь выпадение осадка  $\text{AgCl}$ . Отметить нерастворимость  $\text{AgCl}$  в  $\text{HNO}_3$ . В другую пробирку добавить раствор  $\text{KI}$ . Является ли выпавший осадок вновь хлоридом серебра? В третью пробирку добавить сероводородную воду. Какое вещество выпало в виде черного осадка?

**Запись данных опыта.** Описать все наблюдения. Написать уравнения реакций:

- а) получения хлорида серебра и растворения его в аммиаке;
- б) взаимодействия хлорида диамминсеребра с азотной кислотой, учитывая, что при этом образуется комплексный  $\text{NH}_4$ -ион, более прочный, чем аммиачно-серебряный комплекс;
- в) взаимодействия хлорида диамминсеребра с иодидом калия, принимая во внимание, что вследствие малого значения  $\text{IP}_{\text{AgI}}$  иодид серебра, в отличие от хлорида, нерастворим в аммиачных растворах;
- г) взаимодействия хлорида диамминсеребра с сероводородной водой с образованием очень мало растворимого сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

---

## ГЛАВА 19

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIIВ

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать электронные формулы атомов железа, кобальта и никеля.
2. Какой из ионов —  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  — обладает более сильными восстановительными свойствами? Привести примеры реакций, в которых проявляется это различие.
3. Окислителем или восстановителем является ион  $\text{Fe}^{3+}$  в химических реакциях? Привести примеры реакций, подтверждающих ответ на этот вопрос, и написать их уравнения.
4. Написать уравнения двух реакций, при помощи которых можно различить в растворе железо в степенях окисления  $+II$  и  $+III$ .
5. Как можно из металлического железа получить:
  - а) соль железа (II); б) соль железа (III).Написать уравнения реакций.
6. Написать формулы двух солей железа (III), в одной из которых железо является катионом, в другой — входит в состав аниона.
7. Написать реакцию взаимодействия  $\text{FeCl}_3$  со щелочью в расплаве и растворе.
8. Почему при приготовлении водных растворов солей железа (III) добавляют кислоту?
9. На смесь растворов солей железа (II) и железа (III) подействовали в одном случае сероводородной водой, в другом — раствором сульфида аммония. Какие реакции протекали в каждом случае? Написать их уравнения.
10. Написать формулы комплексных соединений железа: гексацианоферрата (II) калия и гексацианоферрата (III) калия и распределить электроны атома железа по квантовым ячейкам при образовании комплексов. Какое из этих соединений является парамагнитным?
11. Как перевести соль железа (II) в соль железа (III)? Как осуществить обратный переход? Написать уравнения соответствующих реакций.
12. Могут ли существовать совместно в растворе:
  - а)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;      б)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
  - в)  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;      г)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

13. Что лучше защищает поверхность железа от коррозии: покрытие слоем кадмия или никеля? Почему?

14. До каких степеней окисления окисляется железо?

- разбавленной и концентрированной HCl;
- разбавленной и концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- разбавленной HNO<sub>3</sub>.

Написать уравнения реакций.

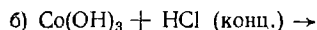
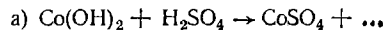
15. Какая из комплексных солей кобальта более устойчива: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> или [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>? Ответ мотивировать и проверить по таблице (см. Приложение, табл. 12) совпадает ли он с соотношением констант нестойкости соответствующих комплексных ионов.

16. Написать уравнение реакции взаимодействия гидроксида кобальта (III) с концентрированной хлороводородной кислотой. Какой газ при этом выделяется?

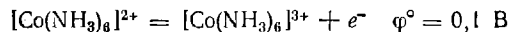
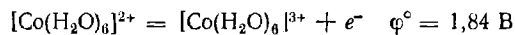
17. Написать формулы комплексных соединений никеля: хлорида гексаамминникеля (II) и хлорида гексацианоникеля (II) и распределить электроны атома никеля по квантовым ячейкам при образовании комплексов. Какое из этих соединений является парамагнитным? Какова геометрическая форма молекул этих соединений?

18. К раствору комплексной соли [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> прибавили: а) раствор NaOH; б) раствор сероводородной воды. Написать уравнения реакций. Исходя из значений произведений растворимости образующихся соединений никеля, решить, в каком случае произойдет более полное разрушение комплексного иона.

19. Закончить уравнения реакций:



20. Окислительно-восстановительные потенциалы перехода комплексных ионов кобальта (II) в комплексные ионы кобальта (III) имеют следующие значения:



Чем объясняется легкая окисляемость амминокомплекса кобальта (II) по сравнению с его аквакомплексом?

21. Написать уравнение окисления хлорида железа (III) бромом в щелочной среде до K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>.

### Примерный билет программированного контроля

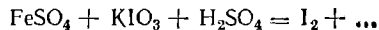
1. Какая из солей, образованных катионом Fe<sup>3+</sup> и анионами приведенных ниже кислот, хорошо растворима в воде?

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 2) HSCN; 3) H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; 4) HCl; 5) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

2. Какие вещества образуются при взаимодействии гидроксида никеля (III) с концентрированной хлороводородной кислотой?

- NiCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O; 2) NiCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O; 3) NiCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>; 4) NiCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O; H<sub>2</sub>
- NiCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

3. Закончить уравнение реакции:



Чему равна сумма коэффициентов правой части уравнения?

- 15; 2) 8; 3) 11; 4) 13; 5) 5.

4. Какой из гидроксидов является наиболее сильным окислителем?

- Fe(OH)<sub>2</sub>; 2) Co(OH)<sub>3</sub>; 3) FeOOH; 4) Co(OH)<sub>2</sub>; 5) Ni(OH)<sub>3</sub>.

5. В какой реакции соединение железа (III) является восстановителем?

- FeOOH + KI =
- FeCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S =
- FeOOH + KOH (конц.) =
- FeCl<sub>3</sub> + Br<sub>2</sub> + NaOH =
- Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + NaOH =

## РАБОТА № 47. ЖЕЛЕЗО

**Приборы и реактивы.** Пинцет. Фарфоровый треугольник. Тигелек. Железо (стружка). Оксалат железа (II). Соль Мора. Нитрат железа (III). Сульфат натрия. Цинк (гранулированный). Едкое кали. Бром. Сероводородная вода. Лакмус (нейтральный раствор). Растворы: хлороводородной кислоты (2 н.); серной кислоты (2 н.: плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>); азотной кислоты (2 н.; плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>); роданида калия или аммония (0,01 н.); едкого натра (2 н.); карбоната натрия (0,5 н.); сульфида аммония (0,5 н.); гексацианоферрата (II) калия (0,5 н.); гексацианоферрата (III) калия (0,5 н.); пероксида водорода (3%-ный); нитрата серебра (0,1 н.); хлорида железа (III) (0,5 н.; насыщенный); иодида калия (0,5 н.); хлорида бария (0,5 н.); ортофосфорной кислоты (2 н.); фтористоводородной кислоты (2 н.).

### Опыт 1. Получение пирофорного железа

Пирофорностью называется способность некоторых веществ (Fe, Co, Ni, редкоземельные элементы) в мелкораздробленном состоянии самовоспламеняться на воздухе при комнатной температуре.

**Выполнение работы.** Наполнить пробирку на  $\frac{1}{4}$  ее объема порошком оксалата железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  и укрепить в штативе горизонтально. Нагреть пробирку в пламени горелки до тех пор, пока желтый порошок не станет черным и не прекратится выделение газа. После этого отставить горелку и быстро закрыть пробирку пробкой, чтобы полученное железо не окислялось кислородом воздуха. По охлаждении пробирки высыпать восстановленное железо на лист бумаги с высоты 25—30 см.

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций:

- а) разложения оксалата железа;
- б) горения железа, учитывая, что продуктом горения является  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### Опыт 2. Характерные реакции на ионы $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$

а) Действие на соли железа (II) гексацианоферрата (III) калия

**Выполнение работы.** Приготовить в пробирке раствор соли Мора и добавить 1 каплю раствора гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Отметить цвет образовавшегося осадка (турбулева синь), указать химическое название и формулу полученного вещества. Данная реакция является характерной на ион  $\text{Fe}^{2+}$ .

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции \*.

б) Действие на соли железа (III) гексацианоферрата (II) калия

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 2—3 капли раствора хлорида железа (III) и добавить 1 каплю раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Что наблюдается?



**Запись данных опыта.** Отметить цвет образовавшегося осадка (берлинская лазурь), указать химическое название и формулу полученного вещества. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.\*

*в) Действие на соли железа (III) роданида аммония (или калия)*

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 5—6 капель раствора хлорида железа (III) и добавить 1 каплю 0,01 н. раствора роданида аммония (или калия). Такой же опыт проделать с раствором соли Мора. Перенести 1 каплю полученного в первой пробирке раствора в другую пробирку и добавить 8—10 капель воды.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции с получением  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ,\*\* сообщающего раствору ярко-красную окраску. Отметить, что окраска характерна только для соли железа (III). Чем объясняется ослабление окраски при разбавлении?

### Опыт 3. Взаимодействие железа с кислотами

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 5 капель 2 н. растворов кислот: в первую — хлороводородной, во вторую — серной, в третью — азотной. В четвертую пробирку поместить 3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). В каждую пробирку поместить немного железных опилок или кусочек железной стружки, после чего пробирку с концентрированной серной кислотой осторожно нагреть. Наблюдать происходящие процессы. Затем в каждую пробирку прибавить по 1 капле 0,01 н. раствора роданида калия или аммония, которые с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  дают характерную красную окраску соединения  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .

Убедиться в том, что в хлороводородной и разбавленной серной кислоте образуются ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , а в азотной кислоте и концентрированной серной кислоте — ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Наблюдать за появлением окраски следует внимательно, так как через некоторое время (1—2 мин) в кислой среде  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  разлагается.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения проведенных реакций. Какие ионы являются окислителями в каждой из этих реакций? Чем объяснить, что при взаимодействии железа с серной кислотой различной концентрации образуются соли железа в различной степени окисления?

---

\* В последнее время получены данные об идентичности строения молекул берлинской лазури и турнбулевой сини, которые являются сложными комплексными соединениями. Различие окраски определяется соотношением количества атомов железа в различной степени окисления.

\*\* Эта реакция в действительности протекает с образованием ряда комплексных ионов, начиная от  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$  и до  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ .

#### Опыт 4. Гидроксид железа (II)

В солях железа (II) вследствие частичного окисления на воздухе всегда присутствует железо (III). Поэтому во всех опытах по изучению свойств железа (II) следует брать наиболее устойчивую двойную кристаллическую соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для приготовления раствора в пробирку поместить 2 микрошпателя порошка этой соли и растворить ее в 4—5 каплях воды. Чем объясняется большая устойчивость в кристаллическом состоянии соли Мора по сравнению с сульфатом железа (II)? Почему раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  должен быть свежеприготовленным? Написать координационную формулу соли Мора.

В уравнениях реакций вместо формулы соли Мора можно пользоваться формулой сульфата железа (II), так как двойная соль Мора практически полностью диссоциирует при растворении в воде на все составляющие ее ионы.

**Выполнение работы.** В пробирку с 3—4 каплями раствора соли Мора приливать 2 н. раствор щелочи до выпадения зеленого осадка гидроксида железа (II). Перемешать полученный осадок стеклянной палочкой и наблюдать через 1—2 мин побурение осадка вследствие окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Проверить опытным путем, как взаимодействует свежесозданный гидроксид железа (II) с 2 н. раствором хлороводородной кислоты. Какие свойства проявляет в этой реакции гидроксид железа (II)?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

- а) образования гидроксида железа (II);
- б) окисления полученного основания в гидроксид железа (III) под действием кислорода воздуха и воды.

#### Опыт 5. Восстановительные свойства соединений железа (II)

##### а) Восстановление азотной кислоты

**Выполнение работы.** Приготовить в двух цилиндрических пробирках раствор соли Мора. В одну из них добавить 1 каплю концентрированной азотной кислоты (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ), подогреть раствор до прекращения выделения газа и дать ему остыть. Затем в обе пробирки добавить по 1 капле 0,01 н. раствора роданида аммония. В какой пробирке наблюдается красное окрашивание раствора и почему? Написать уравнение реакции, считая, что азотная кислота восстанавливается преимущественно до NO.

##### б) Восстановление пероксида водорода

**Выполнение работы.** Приготовить в двух пробирках раствор соли Мора. В одну из них добавить 2—3 капли 2 н. раствора серной кислоты и 2—3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Затем в обе пробирки добавить по 1 капле 0,01 н. раствора рода-

нида аммония. В какой пробирке наблюдается красное окрашивание и почему?

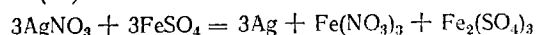
Проверить опытным путем, как протекает восстановление пероксида водорода солью железа (II) в щелочной среде. Отметить выпадение осадка гидроксида железа (III). Написать уравнения реакций.

#### в) Восстановление нитрата серебра

**Выполнение работы.** Приготовить в двух пробирках раствор соли Мора. В одну из них добавить 6—7 капель раствора нитрата серебра и слегка нагревать небольшим пламенем горелки, не доводя жидкость до кипения. На какой процесс указывает появление на внутренних стенках пробирки серебряного зеркала?

Охладив пробирку, добавить в нее и в контрольную пробирку по 1 капле 0,01 н. раствора роданида аммония. В какой пробирке наблюдается окрашивание и почему?

Записать уравнение реакции восстановления нитрата серебра солью железа (II):



#### Опыт 6. Гидроксид железа (III)

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 5—6 капель раствора хлорида железа (III) и добавить по 3—4 капли 2 н. раствора щелочи. Что наблюдается? В одну пробирку добавить разбавленной кислоты до растворения осадка, во второй пробирке проверить растворимость осадка в щелочи.

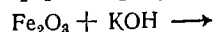
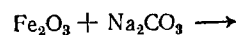
Несмотря на отсутствие взаимодействия со щелочью при обычных условиях гидроксид железа (III) слабо амфотерен. Кислотные свойства он проявляет только при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов. При этом образуются соли железистой кислоты, называемые ферритами. Водой они полностью гидролизуются.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) взаимодействия хлорида железа (III) с раствором щелочи с образованием гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ \*;

б) растворения гидроксида железа (III) в кислоте;

в) образования ферритов при сплавлении, дописав следующие реакции:



г) полного гидролиза феррита натрия, протекающего с образованием  $\text{FeOOH}$ ;

д) формулу оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в виде феррита железа.

\* До сих пор существование  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не доказано экспериментально. Формулу гидроксида железа (III) правильнее записывать в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Часть этого осадка, по-видимому, представляет собой  $\text{FeOOH}$ .

### Опыт 7. Окислительные свойства соединений железа (III)

#### а) Окисление иодида калия

**Выполнение работы.** В пробирку с 3—4 каплями раствора  $\text{FeCl}_3$  добавить 1—2 капли раствора иодида калия. В какой цвет и почему окрашивается раствор?

Написать уравнение реакции.

#### б) Окисление сульфита натрия

**Выполнение работы.** В пробирку с 3—4 каплями раствора  $\text{FeCl}_3$  добавить несколько кристалликов сульфита натрия. При этом вначале появляется буро-красное окрашивание вследствие образования малоустойчивого сульфита железа (III), которое исчезает при нагревании.

Убедиться в восстановлении железа до степени окисления +II. Какой реактив следует для этого применить?

Написать уравнение реакции окисления сульфита натрия хлоридом железа (III), учитывая, что в реакции принимает участие вода.

### Опыт 8. Гидролиз солей железа

#### а) Гидролиз сульфата железа (II)

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 5—6 капель нейтрального раствора лакмуса и добавить два микрошпателя соли Мора. Размешать стеклянной палочкой. Установить по цвету лакмуса реакцию среды в полученном растворе.

Написать уравнение реакции гидролиза  $\text{FeSO}_4$ .

#### б) Гидролиз хлорида железа (III)

**Выполнение работы.** Поместить в две пробирки по 5—6 капель нейтрального раствора лакмуса и по 2 микрошпателя хлорида железа (III). Определить по цвету раствора реакцию среды. Одну из пробирок нагреть. Что наблюдается при нагревании?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции гидролиза  $\text{FeCl}_3$  на холоду и при нагревании. Как можно уменьшить степень гидролиза этой соли? Какая соль,  $\text{FeCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3$ , в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать.

#### в) Гидролиз хлорида железа (III) в присутствии соды

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 3—4 капли раствора хлорида железа (III) и прибавлять по каплям раствор соды. Отметить выпадение в осадок гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Какой газ выделяется?

Написать уравнение реакции.

**Опыт 9. Действие сероводорода и сульфида аммония на соли железа (II) и железа (III)**

**а) Получение сульфида железа (II)**

**Выполнение работы.** Поместить в две пробирки по 5—6 капель свежеприготовленного раствора соли Мора. В одну из них добавить 2 капли сероводородной воды, в другую — 2 капли раствора сульфида аммония. В какой пробирке выпал осадок сульфида железа (II)? Проверить растворимость выпавшего осадка в разбавленной хлороводородной кислоте.

**Запись данных опыта.** Объяснить, почему сульфид железа (II) не выпадает в осадок при действии сероводородной воды, но выпадает при действии сульфида аммония. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций образования сульфида железа (II) и его растворения в хлороводородной кислоте.

**б) Действие сероводорода и сульфида аммония на соли железа (III)**

**Выполнение работы.** Поместить в две пробирки по 3—4 капли раствора соли железа (III). В одну из них добавить 2 капли сероводородной воды, в другую — 2 капли раствора сульфида аммония. Одинаков ли цвет выпавших осадков?

**Запись данных опыта.** Ответить на вопросы:

а) Почему при действии сероводорода и сульфида аммония на соли железа (III) не выпадает осадок сульфида железа (III)?

б) Каким свойством железа (III) объясняется появление в обеих пробирках коллоидного осадка серы?

в) Учитывая, что исходный раствор соли Fe (III) подкислен (для ослабления гидролиза), объяснить выпадение при действии сульфида аммония осадка сульфида железа (II)?

Написать уравнения всех проделанных реакций.

**Опыт 10. Получение соединений железа (VI)**

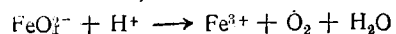
**Выполнение работы.** В пробирку поместить пинцетом несколько кусочков измельченного едкого кали, добавить 1 каплю насыщенного раствора FeCl<sub>3</sub> и (под тягой!) 2 капли брома. После слабого нагревания образуется фиолетовый раствор калиевой соли железной кислоты — феррата калия K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>. Внести микрошпателем немного полученного вещества в другую пробирку с 3—4 каплями раствора хлорида бария и наблюдать выпадение осадка феррата бария.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) окисления хлорида железа (III) бромом в щелочной среде;

б) образования труднорастворимого феррата бария;

в) учитывая, что феррат-ион устойчив только в щелочном растворе, записать уравнение реакции разложения в кислой среде соли, содержащей этот ион, по схеме



## Опыт 11. Комплексные соединения железа

### а) Получение комплексного фосфата железа (III)

**Выполнение работы.** В пробирку с 3—4 каплями раствора  $\text{FeCl}_3$  добавить 1 каплю 0,01 н. раствора роданида аммония и затем 2 капли 2 н. раствора ортофосфорной кислоты. Что наблюдается? Учитывая, что устойчивый комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$  бесцветен, объяснить наблюдаемое явление и написать уравнение соответствующей реакции.

### б) Получение комплексного фторида железа (III)

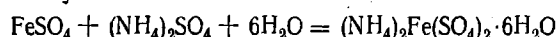
**Выполнение работы.** В пробирку с 3—4 каплями раствора  $\text{FeCl}_3$  добавить 1 каплю 0,01 н. раствора роданида аммония и 2 капли 2 н. раствора фтористоводородной кислоты. Что наблюдается? Учитывая, что комплексный ион  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  бесцветен, объяснить наблюдаемое явление и написать уравнения соответствующих реакций.

## РАБОТА № 48. СИНТЕЗ СОЛИ МОРА

**Приборы и реактивы.** Три стакана вместимостью 100 мл. Воронка Бюхнера. Водяная баня. Бюретка вместимостью 25 мл. Пипетка вместимостью 10—15 мл. Три конические колбочки вместимостью 50 мл. Восстановленное железо. Сульфат аммония. Раствор серной кислоты (10%-ный). Перманганат калия (фиксирован 0,1 н.).

**Выполнение работы.** Соль Мора кристаллизуется из растворов, содержащих сульфат железа (II) и сульфат аммония.

Приготовить раствор сульфата железа (II): взвесить на технических весах 2 г восстановленного железа и растворить в стакане при нагревании в 10%-ной серной кислоте (предварительно рассчитать по уравнению реакции необходимый объем кислоты, узнав ее плотность по табл. 4 Приложения). Отфильтровать полученный горячий раствор от углерода и держать на водяной бане до образования пленки на поверхности раствора. Приготовить насыщенный раствор сульфата аммония, для чего кристаллическую соль (рассчитать необходимое количество) растворять в воде, добавляя воду небольшими порциями до полного растворения кристаллов. Полученный раствор упарить на водяной бане также до начала кристаллизации. Слить оба горячих раствора, подержать на водяной бане до образования сверху кристаллической пленки и оставить на сутки кристаллизоваться при комнатной температуре. Образующаяся соль выпадает в виде кристаллов голубовато-зеленого цвета.



Отфильтровать кристаллы на воронке Бюхнера, промыть 10 мл ледяной воды и отжать между листами фильтровальной бумаги.

С полученной солью проделать следующее:

1. Взвесить соль и рассчитать выход по железу (в %).

2. Прodelать любые известные реакции для установления степени окисления железа в полученной соли.

3. Определить количественно содержание железа в полученной соли. Для этого растворить 0,1 г соли в воде в мерной колбе вместимостью 100 мл, довести водой до метки и оттитровать раствором перманганата калия, приготовленным по фиксаналу (см. работу № 19, опыт 2).

Сравнить полученный результат с теоретическим содержанием железа в соли Мора.

#### РАБОТА № 49. КОБАЛЬТ. НИКЕЛЬ

**Приборы и реактивы.** Фарфоровый треугольник. Тигелек. Трубка стеклянная. Кобальт (стружка). Никель (стружка). Нитрат кобальта (II). Нитрат никеля (II). Хлорид кальция. Хлорид никеля (II). Нитрит калия. Бромная вода. Спирт этиловый. Аммиачный водно-спиртовой раствор диметилглиоксима. Растворы: хлороводородной кислоты (2 н.; плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); серной кислоты (2 н.); азотной кислоты (2 н.); нитрата кобальта (0,02 н., 0,5 н. и насыщенный); хлорида кобальта (0,5 н.); едкого натра (2 н.); пероксида водорода (3%-ный); нитрита никеля (0,5 н.); сульфида аммония (0,5 н.); роданида аммония (насыщенный); аммиака (25%-ный).

#### Опыт 1. Взаимодействие кобальта и никеля с кислотами

##### а) Взаимодействие кобальта с кислотами

**Выполнение работы.** Поместить в три пробирки по маленькому кусочку кобальтовой стружки. В первую пробирку добавить 4—5 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, во вторую — столько же 2 н. раствора серной кислоты, в третью — 2—3 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Слегка нагреть пробирки и наблюдать выделение газообразных продуктов (каких?). В какой цвет окрашиваются растворы? Написать уравнения реакций.

##### б) Взаимодействие никеля с кислотами

**Выполнение работы.** Поместить в три пробирки по маленькому кусочку никелевой стружки. В первую пробирку добавить 4—5 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, во вторую — столько же 2 н. раствора серной кислоты, в третью — 2—3 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Слегка нагреть пробирки и наблюдать выделение газообразных продуктов (каких?). В какой цвет окрашиваются растворы? Написать уравнения реакций.

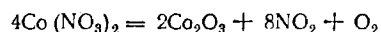
#### Опыт 2. Получение оксидов кобальта и никеля

##### а) Получение оксида кобальта (III)

**Выполнение работы.** Поместить в тигелек несколько кристаллов нитрата кобальта (II), поставить тигелек в фарфоровый треугольник и осторожно нагревать слабым пламенем горелки до полного прекращения выделения газообразных продуктов.

После охлаждения тигля перенести порошок в пробирку, добавить 2—3 капли концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) и определить по запаху, какой газ выделяется.

**Запись данных опыта.** Разложение нитрата кобальта (II) протекает по уравнению:



Указать окислитель и восстановитель в этой реакции. Написать уравнение реакции взаимодействия оксида кобальта (III) с концентрированной хлороводородной кислотой.

Какие свойства оксида кобальта (III) проявляются в этой реакции? Какой цвет имеет полученный раствор?

#### б) Получение оксидов никеля

**Выполнение работы.** Укрепить открытую стеклянную трубку в штативе горизонтально и поместить в нее 2 микрошпателя нитрата никеля (II). Нагревать трубку в том месте, где находится соль, слабым пламенем горелки. Наблюдать образование черного оксида никеля (III) и убедиться в выделении кислорода по вспыхиванию внесенной в трубку тлеющей лучинки. Нагревать дальше полученный непрочный оксид никеля (III) до перехода его в устойчивый серо-зеленый оксид никеля (II). Дать трубке остыть, вытряхнуть из нее оксид никеля (II) на лист бумаги и поместить несколько крупинок в пробирку. Добавить 2—3 капли 2 н. раствора HCl и слегка подогреть. Что наблюдается?

**Запись данных опыта.** Описать проделанную работу. Написать уравнения реакций:

а) разложения нитрата никеля (II) при нагревании до оксида никеля (III);

б) перехода оксида никеля (III) в оксид никеля (II).

### Опыт 3. Гидроксиды кобальта (II) и никеля (II)

#### а) Получение гидроксида кобальта (II) и его окисление

**Выполнение работы.** В две пробирки поместить по 2—3 капли раствора соли кобальта и добавлять по каплям раствор едкой щелочи; сначала появляется синий осадок основной соли, который затем становится розовым, что указывает на образование гидроксида кобальта (II). Осадок в одной пробирке тщательно размешать стеклянной палочкой, а в другую прибавить 2—3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. В какой из пробирок наблюдается окисление гидроксида кобальта?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций. Сравнить полученные результаты с результатом опыта по окислению гидроксида железа (II) (см. работу № 47, опыт 4). Какой ион является более энергичным восстановителем:  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$ ?



*б) Получение гидроксида никеля (II) и его окисление*

**Выполнение работы.** В три пробирки поместить по 2—3 капли раствора соли никеля и добавлять по каплям раствор едкой щелочи до выпадения осадка гидроксида никеля (II). В первой пробирке осадок тщательно размешать стеклянной палочкой, во вторую добавить 2—3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Наблюдается ли изменение цвета осадка? Происходит ли окисление гидроксида никеля (II) кислородом воздуха и пероксидом водорода? В третью пробирку прибавить 1 каплю бромной воды. Что наблюдается?

**Запись данных опыта.** Ответить на поставленные вопросы. Написать уравнения реакций. Сравнить восстановительные свойства гидроксидов железа, кобальта и никеля в степени окисления +II по наблюдениям и при сравнении стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (при переходе в гидроксиды этих элементов в степени окисления +III).

**Опыт 4. Комплексные соединения кобальта и никеля**

*а) Аквакомплекс кобальта (II) и его разрушение*

**Выполнение работы.** В две пробирки поместить по 4—5 капель насыщенного раствора соли кобальта (II). В первую пробирку добавить 2 капли концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), во вторую пробирку внести небольшой кусочек предварительно прокаленного на асбестированной сетке хлорида кальция. Что наблюдается?

В третью пробирку поместить 1 микрошпатель соли кобальта и 3—4 капли этилового спирта, отметить цвет полученного раствора. Прибавить к раствору 7—8 капель воды до нового изменения окраски.

Написать стеклянной палочкой, смоченной 0,02 н. раствором  $\text{CoCl}_2$ , какое-либо слово на фильтровальной бумаге. Подсушив бумагу, поднести ее к пламени горелки и слегка подогреть, пока текст не станет видимым. Обратит внимание на последующее обесцвечивание надписи при охлаждении.

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Изменение цвета раствора во всех случаях объясняется тем, что непрочный комплексный ион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  сообщает раствору розовую окраску, а элементарный ион  $\text{Co}^{2+}$  — синюю.

*б) Получение комплексного роданида кобальта*

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 2 капли насыщенного раствора соли кобальта (II) и добавить 5—6 капель насыщенного раствора роданида аммония; учесть, что при этом образуется раствор комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ . Комплексные ионы  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  окрашены в синий цвет, а гидратированные ионы  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  — в розовый. Отметить цвет полученного раствора.

Разбавить его водой до изменения окраски, добавить 2 капли смеси спирта с эфиром, размешать раствор стеклянной палочкой и вновь наблюдать изменение окраски. Затем в ту же пробирку приливать дистиллированную воду, наблюдая постепенное изменение окраски.

**Запись данных опыта.** Описать наблюдаемые явления. Написать:

- а) уравнение диссоциации комплексной соли кобальта;
- б) уравнение диссоциации комплексного иона;
- в) выражение константы нестойкости комплексного иона.

Какова роль воды и спирта в смещении равновесия диссоциации комплексного иона?

*в) Получение амминокомплексов кобальта*

**Выполнение работы.** К 3—4 каплям раствора соли кобальта (II) прибавлять по каплям 25% -ный раствор аммиака до выпадения осадка гидроксида кобальта (II) и его дальнейшего растворения вследствие образования комплексного соединения, в котором кобальт имеет координационное число, равное 6. Полученный раствор разлить в две пробирки. В одной из них тщательно перемешать раствор стеклянной палочкой до изменения окраски вследствие окисления полученного комплексного соединения кобальта (II) в комплексное соединение кобальта (III). Почему амминокомплексный ион Co (II) окисляется кислородом воздуха, тогда как аквакомплекс Co (II) удается окислить лишь пероксидом водорода? Во вторую пробирку добавить 2—3 капли 3% -ного раствора пероксида водорода. Объяснить изменение окраски. Затем прилить в обе пробирки по 2—3 капли раствора сульфида аммония. Объяснить, почему выпадает осадок.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

- а) образования амминокомплекса кобальта (II);
- б) его окисления кислородом воздуха и пероксидом водорода до образования амминокомплекса кобальта (III);
- в) диссоциации полученных комплексных соединений;
- г) диссоциации комплексных ионов и выражения констант их нестойкости; какой комплексный ион прочнее? Ответ мотивировать;
- д) взаимодействия амминокомплекса кобальта (III) с сульфидом аммония;
- е) сравнить координационные формулы комплексных соединений кобальта в разных степенях окисления. Отличается ли их пространственная конфигурация?

*г) Получение нитритокомплекса кобальта*

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 3—4 капли насыщенного раствора соли кобальта (II) и 1 микрошпатель кристаллического нитрита калия. Добавить 1—2 капли 2 н. раствора

серной кислоты. Какой газ выделяется? Через несколько минут наблюдать выпадение осадка, отметить его цвет.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций, учитывая, что нитрит калия в присутствии серной кислоты окисляет кобальт (II) до кобальта (III), в результате чего образуется нерастворимое комплексное соединение  $K_3[Co(NO_2)_6]$ . Записать название полученного комплексного соединения.

д) *Получение амминокомплекса никеля*

**Выполнение работы.** Один микрошпатель соли никеля (II) растворить в 5 каплях воды. Добавить 5 капель 25%-ного раствора аммиака. Как изменяется цвет раствора? Добавить к раствору 2—3 капли раствора сульфида аммония. Что выпадает в осадок?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

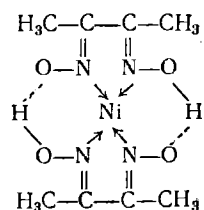
а) образования амминокомплекса никеля (координационное число никеля равно 6);

б) диссоциации комплексного соединения и комплексного иона;

в) взаимодействия полученного комплексного соединения никеля с сульфидом аммония. Объяснить механизм взаимодействия, пользуясь константой нестойкости комплексного иона и произведением растворимости.

**Опыт 5. Реактив на ион никеля — диметилглиоксим (реакция Чугаева)**

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 5—6 капель воды, 2 капли раствора соли никеля и 1 каплю аммиачного раствора диметилглиоксима. Реакция идет с образованием нерастворимого комплексного диметилглиоксимата никеля, представляющего собой хелат и имеющего формулу



(пунктиром изображена водородная связь).

Благодаря интенсивной и яркой окраске осадка (обратить внимание на цвет!) эту реакцию используют для обнаружения очень малой концентрации ионов никеля в растворе.

**РАБОТА № 50. СИНТЕЗ ХЛОРИДА ГЕКСААММИННИКЕЛЯ (II)**

**Приборы и реактивы.** Два стакана вместимостью 100 мл. Воронка Бюхнера, Кристаллизатор. Мерный цилиндр вместимостью 100 мл. Хлорид никеля. Хлорид аммония. Раствор аммиака (25%-ный). Этиловый спирт. Диэтиловый эфир.

**Выполнение работы.** Отвесить на техно-химических весах 5 г хлорида никеля и растворить его в возможно меньшем количестве воды. Добавить в раствор 30—35 мл концентрированного раствора аммиака. Отдельно приготовить 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония, добавить к нему 3 мл концентрированного раствора аммиака и влить полученный раствор в ранее приготовленный раствор хлорида никеля, что необходимо для полноты выделения хлорида гексаамминникеля (II). Дать раствору отстояться в течение 20 мин, после чего отфильтровать его на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промыть 10—15 мл концентрированного раствора аммиака, затем 10 мл спирта (небольшими порциями) и эфиром.

Сине-фиолетовые кристаллы хлорида гексаамминникеля (II) высушить в сушильном шкафу при температуре не выше 100 °С, взвесить и рассчитать выход полученного продукта по хлориду никеля. Рассмотреть кристаллы  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  под микроскопом и зарисовать их.

---

## Г Л А В А 20

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIВ

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Указать сходство и различие в строении атомов элементов VIIA и VIВ подгрупп на примере хлора и марганца. Как это отражается на свойствах элементов и на свойствах их оксидов и гидроксидов?

2. Написать формулы возможных оксидов марганца и соответствующих им гидроксидов. Указать их свойства: кислотные, основные, амфотерные.

3. Написать электронные формулы Mn (IV), и Mn (VII), Re (III) и Re (VII). Какой из атомов в указанной степени окисления является наиболее сильным окислителем? Какой наиболее сильным восстановителем?

4. В каких кислотах растворяется марганец? Рений? Написать уравнения соответствующих реакций.

5. Наиболее устойчивые оксиды рения —  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_3$  и  $\text{ReO}_2$ . Какие вещества получатся при сплавлении этих оксидов с  $\text{NaOH}$ : а) на воздухе, б) в отсутствие окислителя?

6. К раствору сульфата марганца на воздухе добавлено: а) едкое кали, б) сульфид аммония, в) перманганат калия.

Какое соединение марганца получится при этом в каждом случае? Написать уравнения реакций.

7. Написать уравнения реакций, в которых из сульфата марганца (II) получают: а) гидроксид марганца (III), б) диоксид марганца, в) марганцовая кислота.

8. Написать уравнения реакций, в которых соединение марганца (IV) является: а) восстановителем, б) окислителем.

9. Написать уравнения реакций взаимодействия диоксида марганца: а) с концентрированной хлороводородной кислотой, б) с концентрированной серной кислотой.

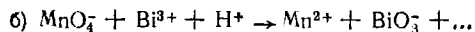
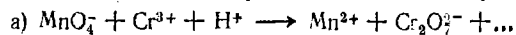
10. Написать уравнения двух реакций получения марганатов путем: а) окисления, б) восстановления соответствующих соединений марганца.

11. Написать молекулярные уравнения реакций, соответствующих переходу ионов: а)  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ , б)  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ , в)  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ .

12. Какие реакции протекают при действии на кристаллический перманганат калия: а) концентрированной серной кислотой, б) концентрированной хлороводородной кислотой, в) при нагревании?

Написать соответствующие уравнения.

13. Пользуясь значениями электродных потенциалов, написать молекулярное уравнение возможной реакции окисления перманганатом:



### Примерный билет программированного контроля

1. Указать число электронов на уровне  $n = 3$  атома марганца:

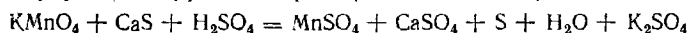
1) 7, 2) 10, 3) 8, 4) 13 5) 18.

2. При каком рН возможна реакция



1) 3, 2) 7, 3) 6, 4) 12, 5) 2.

3. Чему равен коэффициент при серной кислоте в реакции



1) 4, 2) 8, 3) 16, 4) 24, 5) 36.

4. Указать окислитель, которым можно окислить  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_4^-$ :

1)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3)  $\text{NaBiO}_3$ , 4)  $\text{Cl}_2$ , 5)  $\text{KIO}_3$ .

5. Указать вещества, получающиеся при термическом разложении перманганата калия:

1)  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ; 2)  $\text{K}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{O}_2$ ; 3)  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ; 4)  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ; 5)  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

### РАБОТА № 51. МАРГАНЕЦ. РЕНИЙ

**Приборы и реактивы.** Штатив с кольцом. Сетка асбестированная. Фарфоровый тигель. Фарфоровый треугольник. Пинцет. Пипетка для растворов. Лучина. Фильтровальная бумага. Марганец твердый или порошок. Палочки стеклянные. Едкий натр. Нитрат калия (или натрия). Перманганат калия. Сульфит натрия. Соль Мора. Висмутат натрия. Диоксид марганца. Диоксид свинца. Пероксодисульфат аммония. Лакмусовая бумажка (синяя). Спирт этиловый. Растворы: бромной воды, хлорной воды, едкого натра (2 н.), хлороводородной кислоты (2 н., плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной кислоты (2 н., плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), азотной кислоты (2 н.), уксусной кислоты (2 н.), сульфата марганца (0,5 н.), хромата калия (0,5 н.), карбоната аммония (0,5 н.), сульфида аммония (0,5 н.), иодида калия (0,1 н.), перманганата калия (0,5 н.), пероксида водорода (10%-ный), нитрата серебра (0,1 н.), перрената аммония (насыщенный), хлорида калия (0,5 н.).

#### Опыт 1. Взаимодействие марганца с кислотами

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3—4 капли кислот: в одну — 2 н. хлороводородной, и другую — 2 н. азотной, в третью — концентрированной серной (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). В каждую пробирку опустить по маленькому кусочку металлического марганца или по 2—3 микрошпателя порошка марганца. Наблюдать выделение газов (каких?) и написать уравнения реакций, учитывая, что во всех случаях получается соль марганца (II) соответствующей кислоты. Растворяется ли марганец в разбавленной серной кислоте? Проверить опытом.

## Опыт 2. Гидроксид марганца (II) и его свойства

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 3—4 капли раствора соли марганца (II) и по 2—3 капли 2 н. раствора щелочи. Каков цвет полученного осадка гидроксида марганца (II)? Разместить осадок стеклянной палочкой и отметить его побурение вследствие окисления марганца (II) до Mn (IV). Во вторую пробирку с осадком гидроксида марганца добавить 2—3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Что наблюдается? Какие свойства характерны для гидроксида Mn (II)?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: а) получения гидроксида марганца (II) и его окисления кислородом воздуха в  $MnO(OH)_2$ ; б) взаимодействия гидроксида марганца с серной кислотой.

## Опыт 3. Получение некоторых малорастворимых солей марганца (II)

**Выполнение работы.** В трех пробирках получить: а) хромат марганца; б) карбонат марганца; в) сульфид марганца взаимодействием хромата калия, карбоната натрия и сульфида аммония с сульфатом марганца (II). Растворы брать по 3—4 капли. Отметить цвета осадков. Раствор с осадком сульфида марганца размешать стеклянной палочкой. Отметить изменение цвета осадка. Добавить к каждому осадку 2—4 капли 2 н. раствора кислоты. Сделать вывод о растворимости полученных солей марганца в кислой среде.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакции:

- получения хромата, карбоната и сульфида марганца;
- окисления сульфида марганца кислородом воздуха в присутствии воды, учитывая, что при этом получается гидроксид Mn (IV);
- растворения хромата, карбоната и сульфида марганца (II) в кислоте.

## Опыт 4. Восстановительные свойства соединений марганца (II)

### а) Окисление соли марганца (II) бромом

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 2 капли раствора сульфата марганца (II) и 3 капли 2 н. раствора едкого натра. К полученному осадку гидроксида марганца добавить 5—6 капель бромной воды. Отметить изменение цвета осадка вследствие образования соединения марганца (IV). Написать уравнение реакции.

б) Окисление соли марганца (II) висмутатом натрия

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку одну каплю раствора соли марганца (II) и 5—6 капель 2 н. раствора азотной кислоты. Добавить микрошпателем немного висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ . Как окрасился раствор? Как изменилась степень окисления марганца?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции, протекающей с образованием марганцевой кислоты и нитрата висмута (III).

в) Окисление соли марганца (II) пероксодисульфатом аммония

**Выполнение работы.** В микроколбочку или цилиндрическую пробирку до  $\frac{1}{3}$  ее объема налить воды и добавить 3—4 кристаллика пероксодисульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и по 2—3 капли растворов 2 н. азотной кислоты и нитрата серебра, который добавляется в качестве катализатора. Нагрев жидкость почти до кипения, добавить в нее каплю раствора сульфата марганца (II).

**Запись данных опыта.** Отметить окраску раствора и указать, как изменилась степень окисления марганца. Написать уравнение реакции, протекающей с участием воды и образованием марганцевой кислоты. В уравнении реакции азотная кислота не участвует.

**Опыт 5. Окислительные и восстановительные свойства соединений марганца (IV)**

а) Окислительные свойства диоксида марганца

**Выполнение работы.** В цилиндрическую пробирку поместить немного (1 микрошпатель) диоксида марганца и 2—3 капли концентрированной хлороводородной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ). По цвету и запаху определить, какой газ выделяется. Если реакция идет недостаточно энергично, пробирку осторожно подогреть маленьким пламенем горелки.

Написать уравнение реакции.

б) Восстановительные свойства диоксида марганца

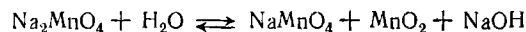
**Выполнение работы.** В тигель положить по небольшому кусочку твердого едкого натра (*брать пинцетом!*) и кристаллического нитрата калия. Тигель поставить на сетку или в фарфоровый треугольник и нагреть пламенем горелки до расплавления смеси (*осторожно!*). Не прекращая нагревания, добавить в расплав очень немного (на кончике микрошпателя) диоксида марганца и продолжать нагревание, пока масса не загустеет. Отметить окраску полученного расплава и сохранить его для опыта 6, а).

Написать уравнение реакции окисления диоксида марганца нитратом калия в щелочной среде до  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  — манганата натрия. В какое соединение перешел нитрат калия?

## Опыт 6. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (VI)

### а) Реакция диспропорционирования мanganата в водном растворе

**Выполнение работы.** К расплаву, полученному в опыте 5, б, после того, как тигель охладится, добавить до  $\frac{1}{2}$  его объема воды и, помешивая стеклянной палочкой, растворить расплав. Полученный раствор мanganата перенести пипеткой в три пробирки по 5—6 капель в каждую. В водном растворе происходит медленное разложение мanganата, сопровождающееся реакцией диспропорционирования. Реакция эта обратима и протекает по схеме



Подобрать коэффициенты. Как будет смещаться указанное равновесие при добавлении кислоты? Почему? Проверить это на опыте, для чего к раствору мanganата в первой пробирке добавить 1—3 капли 2 н. раствора уксусной кислоты. Наблюдать появление в растворе фиолетово-розовой окраски и бурого осадка. Две пробирки с раствором мanganата сохранить для опытов б, б и б, в.

**Запись данных опыта.** Описать проделанную работу. Ответить на вопросы. Записать уравнение реакции диспропорционирования мanganата в молекулярном и ионном виде. С каким веществом реагирует добавленная к раствору уксусная кислота? Написать уравнение реакции. В какой среде устойчив мanganат?

### б) Взаимодействие мanganата натрия с хлором

**Выполнение работы.** Во вторую пробирку с раствором мanganата добавить 1—3 капли свежеприготовленной хлорной воды. Чем объяснить появление розовой окраски в растворе? Окислителем или восстановителем является  $\text{Mn}^{\text{VI}}$  в этом процессе?

Написать уравнение реакции.

### в) Взаимодействие мanganата калия с сульфитом натрия

**Выполнение работы.** В третью пробирку к раствору мanganата добавить 1—2 микрошпателя кристаллического сульфита натрия. Наблюдать обесцвечивание раствора и появление бурого осадка диоксида марганца. Окислительные или восстановительные свойства проявляет в данном случае  $\text{Mn}^{\text{VI}}$ ? В какое соединение переходит сульфит натрия. Написать уравнение реакции.

## Опыт 7. Разложение перманганата калия при нагревании

**Выполнение работы.** Поместить 3—4 кристаллика перманганата калия в цилиндрическую пробирку, укрепить ее в штативе горизонтально и нагревать небольшим пламенем горелки до полного разложения перманганата на диоксид марганца, мanganат калия и кислород. (Выделение кислорода и полноту разложения перманганата установить с помощью тлеющей лучинки.) После



охлаждения пробирки к сухому остатку добавить 5—6 капель воды.

Отметить цвет полученного раствора. Какое вещество находится в растворе? Какое в осадке?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции разложения перманганата калия. Указать окислитель и восстановитель.

### **Опыт 8. Окислительные свойства соединений марганца (VII)**

#### *а) Влияние рН среды на характер восстановления перманганата*

В зависимости от среды — кислой, нейтральной или щелочной — марганец (VII) восстанавливается до различных степеней окисления. В кислой среде ион  $MnO_4^-$  переходит в ион  $Mn^{2+}$ , в нейтральной, слабощелочной и слабокислой — в  $MnO_2$ , в сильнощелочной при недостатке восстановителя — в ион  $MnO_4^{2-}$ .

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3—4 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавить 2 капли 2 н. раствора серной кислоты, в другую — столько же воды, в третью — 3—4 капли 2 н. раствора щелочи. Во все три пробирки прибавить по 1 микрошпателью кристаллического сульфата натрия или калия. Отметить различное изменение первоначальной окраски раствора перманганата в каждом случае. Чем это вызвано?

Написать уравнения реакций.

#### *б) Окисление перманганатом калия сульфата марганца (II)*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 3—4 капли раствора перманганата калия и столько же раствора сульфата марганца. Отметить исчезновение фиолетовой окраски и образование бурого осадка. Опустить в пробирку синюю лакмусовую бумажку. Какая среда в полученном растворе? Написать уравнение реакции, протекающей с участием воды и образованием сульфата калия, диоксида марганца и серной кислоты.

#### *в) Окисление перманганатом калия пероксида водорода*

**Выполнение работы.** В пробирку внести 3—5 капель раствора перманганата калия и 2—3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Добавить 3—4 капли 10%-ного раствора пероксида водорода. Какой газ выделяется? Как изменилась степень окисления марганца? Написать уравнение реакции.

#### *г) Окисление перманганатом калия спирта в кислой и щелочной среде*

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 2—3 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавить 2 капли 2 н. раствора серной кислоты, в другую — столько же 2 н. раствора щелочи. В пробирку с подкисленным раствором перман-

ганата калия добавить 3 капли этилового спирта. Раствор подогреть маленьким пламенем горелки. Отметить изменение окраски. Как изменилась степень окисления марганца?

В другую пробирку к щелочному раствору перманганата также добавить 3 капли этилового спирта. Наблюдать постепенное восстановление перманганата сначала до манганата, а затем до диоксида марганца. Отметить последовательность изменения окраски раствора.

**Запись данных опыта.** Ответить на вопросы. Написать уравнения реакций: восстановления перманганата калия спиртом в кислой среде и восстановления в щелочной среде сначала до манганата, а затем манганата — до диоксида марганца, учитывая, что в каждом случае спирт окисляется в альдегид.

#### Опыт 9. Получение малорастворимых перренатов

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 4—5 капель раствора перрената аммония  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Добавить в одну пробирку раствора хлорида калия, в другую — нитрата серебра. Наблюдать быстрое выпадение осадка перрената серебра. Выпал ли осадок перрената калия? потереть стеклянной палочкой о стенку пробирки с раствором соли калия (для образования центров кристаллизации). Что наблюдается? Написать уравнения протекающих реакций. Какая соль менее растворима?

#### Опыт 10. Сульфид рения (VII) и его свойства

##### а) Получение сульфида рения (VII)

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 4—5 капель раствора перрената аммония, добавить 1—2 капли концентрированной хлороводородной кислоты и 3—4 капли свежеприготовленной сероводородной воды. Отметить выпадение осадка сульфида рения  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Осадок сохранить для следующего опыта. Написать уравнение протекающей реакции. Окисляет ли ион  $\text{ReO}_4^-$  сероводород? Как протекает реакция перманганата с сероводородом? Написать соответствующее уравнение. Сравнить окислительные свойства  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  и  $\text{Re}^{\text{VII}}$ .

##### б) Образование тиосоли рения (VII)

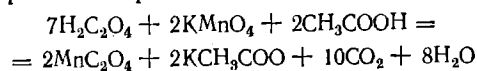
**Выполнение работы.** С осадка сульфида рения, полученного в опыте 10, а, отобрать пипеткой или фильтровальной бумажкой основную массу раствора и, оставив небольшое количество осадка, прилить к нему несколько капель сульфида аммония. Перемешать раствор стеклянной палочкой и наблюдать растворение осадка сульфида рения, протекающее с образованием тиосоли рения  $\text{NH}_4\text{ReO}_3\text{S}$ . Написать соответствующее уравнение реакции с участием воды.

## РАБОТА № 52. СИНТЕЗ ОКСАЛАТА МАРГАНЦА (II)

**Приборы и реактивы.** Воронка Бюхнера с колбой Бунзена. Колба с пробкой вместимостью 150—200 мл. Стаканы химические вместимостью 100 мл. Фарфоровый тигель. Пробирка. Фильтровальная бумага. Сушильный шкаф. Весы с разновесами. Часовые стекла. Реактивы: щавелевая кислота кристаллическая, перманганат калия кристаллический, дистиллированная вода. Растворы: уксусная кислота (2 н.).

**Выполнение работы.** Приготовить насыщенные растворы щавелевой кислоты и перманганата калия, для чего отвесить на технико-химических весах 2,34 г щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 1,5 г перманганата калия и перенести их в конические колбочки вместимостью 100 мл. В колбочку с перманганатом калия прилить 10 мл воды и раствор нагреть до  $60^\circ\text{C}$ . В колбочку с щавелевой кислотой добавить 20 мл воды и нагреть раствор до кипения. Горячий раствор щавелевой кислоты подкислить уксусной кислотой (4—5 капель) и медленно при перемешивании приливать к нему горячий раствор перманганата калия до появления устойчивой слабо-розовой окраски. Закрывать колбу пробкой и дать раствору отстояться. После коагуляции осадка открыть пробку и осторожно слить жидкость с осадка. Прилить в колбу тройное по объему (по сравнению с осадком) количество дистиллированной воды и взболтать осадок. Закрывать колбу пробкой и дать раствору снова отстояться. Промывание декантацией повторить 2 раза. Перенести осадок с жидкостью на воронку Бюхнера и промыть еще два раза водой. Отфильтрованный осадок кристаллогидрата оксалата марганца— $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  перенести в фарфоровый тигель и высушить в сушильном шкафу при температуре  $150^\circ\text{C}$  для удаления кристаллизационной воды. Полученный препарат взвесить и сдать лаборанту.

Записать уравнение реакции:



Вычислить выход оксалата марганца (в %) по щавелевой кислоте.

---

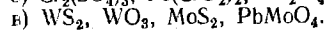
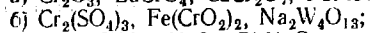
## ГЛАВА 21

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIB

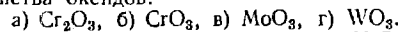
#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать электронные формулы атомов хрома и молибдена. Объяснить, почему в основном состоянии хром и молибден имеют электронные конфигурации  $(n-1)d^4ns^1$ , а не  $(n-1)d^5ns^0$ .
2. Объяснить близость атомных радиусов молибдена и вольфрама и некоторое отличие их от атомного радиуса хрома.
3. Какие степени окисления характерны для хрома, молибдена и вольфрама. Привести примеры соответствующих соединений.

4. Определить степень окисления хрома, молибдена и вольфрама в следующих соединениях:



5. Написать уравнения реакций, которые характеризуют кислотно-основные свойства оксидов:



6. Указать, какая из кислот —  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  является наиболее сильной. Ответ мотивировать.

7. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций взаимодействия гидроксида хрома (III):

а) с раствором серной кислоты; б) с раствором едкого кали.

8. Какие продукты практически получаются при гидролизе сульфата и сульфида хрома (III) в разбавленных водных растворах при комнатной температуре. Написать уравнения соответствующих реакций. Что следует добавить в раствор сульфата хрома, чтобы ослабить гидролиз этой соли?

9. По значениям стандартных электродных потенциалов (см. Приложение, табл. 11) решить, возможно ли окисление в кислой среде дихроматом калия:

а) нитрата свинца (II) до  $\text{PbO}_2$ ; б) сульфата железа (II) до сульфата железа (III).

10. Почему при взаимодействии растворов  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в осадок выпадает гидроксид хрома (III)? Написать уравнение реакции.

11. Как получить из оксида хрома (III):

а) хромит калия; б) хромат калия.

Написать соответствующие уравнения реакций.

12. Указать, какие ионы существуют в водных растворах солей хрома (III) и хрома (VI): а) при  $\text{pH} < 7$ ; б) при  $\text{pH} > 7$ . Привести примеры соответствующих соединений и уравнения их диссоциации.

13. Написать уравнения реакций перехода:

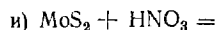
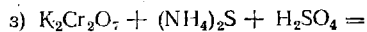
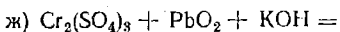
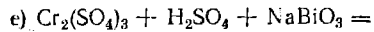
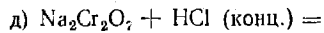
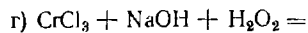
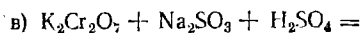
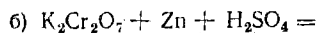
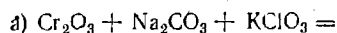
а) сульфата хрома (III) в дихромат калия;

б) хромата калия в хлорид хрома (III);

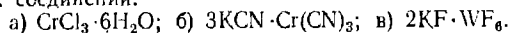
в) дихромата калия в хромат калия;

г) дихромата калия в гексагидросохромат (III) калия.

14. Составить уравнения следующих реакций:



15. Написать координационные формулы и названия следующих комплексных соединений:



16. Написать уравнение взаимодействия дихромата калия с пероксидом водорода в кислой среде с образованием простейшего пероксидного соединения хромата  $\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}$  и графическую формулу последнего.

17. Указать тип гибридизации орбиталей молибдена и геометрическую форму комплексного иона  $[\text{MoF}_6]^{3-}$ . Пара- или диамагнитные свойства проявляет данный комплекс?

## Примерный билет программированного контроля

1. Какая электронная конфигурация соответствует атому молибдена в степени окисления +V?

1) ...  $4d^55s^0$ ; 2) ...  $4d^65s^1$ ; 3) ...  $3d^34s^0$ ; 4) ...  $4d^15s^0$ ; 5) ...  $4d^25s^0$ .

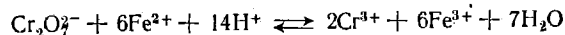
2. Какое вещество выпадает в осадок при сливании растворов  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  при комнатной температуре?

1)  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ; 2)  $\text{CrOH}\text{SO}_4$ ; 3)  $\text{Cr}(\text{HSO}_4)_3$ ; 4)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; 5)  $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_3$ .

3. Какова степень окисления вольфрама в катионе и в анионе в соединении  $(\text{WO}_2)_2\text{WO}_4$ ?

1) в обоих случаях +VI; 2) в обоих случаях +V; 3) в катионе +VI, в анионе +V; 4) в катионе +V, в анионе +VI; 5) в обоих случаях +III.

4. Возможен ли в прямом направлении следующий окислительно-восстановительный процесс при стандартных условиях? (см. Приложение, табл. 11)



1) Возможен в прямом направлении; 2) возможен в обратном направлении; 3) процесс невозможен.

5. Чему равен окислительный эквивалент  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в реакции его восстановления до иона  $\text{Cr}^{3+}$ ?

1)  $M/3$ ; 2)  $M/4$ ; 3)  $M/2$ ; 4)  $M/8$ ; 5)  $M/6$  (где  $M$  — молекулярная масса).

## РАБОТА № 53. ХРОМ

**Приборы и реактивы.** Тигелек. Асбестовая сетка. Железная проволока. Водяная баня. Фарфоровые тигли. Хром. Дихромат аммония. Дихромат калия. Хлорид хрома (III). Феррохром. Нитрат калия. Карбонат калия. Пиросульфат калия. Диэтиловый эфир. Сероводородная вода. Лакмус (нейтральный). Растворы: сульфата хрома (III) или хромовых квасцов (0,5 н.); хромата калия (0,5 н.); дихромата калия (0,5 н.); серной кислоты (2 н.); азотной кислоты (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>); хлороводородной кислоты (6 н.; плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); едкого натра (2 н.); карбоната натрия (0,5 н.); сульфида аммония (0,5 н.); нитрата свинца (II) (0,5 н.); нитрата серебра (0,1 н.); хлорида бария (0,5 н.); иодида калия (0,5 н.); пероксида водорода (3%-ный).

### Опыт 1. Взаимодействие хрома с кислотами

**Выполнение работы.** В две пробирки — одну с концентрированной хлороводородной кислотой (6 н.), другую с концентрированной азотной кислотой (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>) опустить по кусочку металлического хрома или феррохрома. Наблюдать в первой пробирке выделение газа (какого?) и появление синей окраски раствора, характерной для ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . Реагирует ли металл с кислотой во второй пробирке? Слить азотную кислоту, промыть металл дистиллированной водой и добавить хлороводородную кислоту (6 н.). Протекает ли реакция в этом случае? Какое действие оказала азотная кислота на хром?

### Опыт 2. Получение и свойства оксида хрома (III)

*a) Разложение дихромата аммония*

**Выполнение работы.** Поместить на асбестовую сетку  $\frac{1}{3}$  объема пробирки растертого в порошок дихромата аммония. Раскалить железную проволоку на горелке и погрузить ее в дихромат. Наб-

людовать бурное разложение соли. Какой цвет имеет полученный оксид хрома (III)?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции разложения, учитывая, что одновременно образуются азот и вода. Указать окислитель и восстановитель. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится данная реакция?

### б) Свойства оксида хрома (III)

**Выполнение работы.** Разделить полученный оксид на 2 части, поместить в фарфоровые тигельки. В один из них добавить равный объем пиросульфата калия  $K_2S_2O_7$ , во второй — равный объем карбоната калия и сплавить полученные смеси. Охладить продукты сплавления, перенести в пробирки и растворить в малом количестве воды. Отметить цвет растворов в двух пробирках.

Сохранить раствор во второй пробирке (продукт сплавления оксида хрома с карбонатом калия) для опыта 4, в.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: а) сплавления  $Cr_2O_3$  с  $K_2S_2O_7$  с образованием  $K_2CrO_4$  (желтого цвета) и  $SO_2$ ; б) сплавления  $Cr_2O_3$  с  $K_2CO_3$  с образованием  $KCrO_2$ . Отметить амфотерные свойства оксида хрома (III).

### Опыт 3. Получение и свойства гидроксида хрома (III)

В опытах вместо сульфата хрома можно пользоваться хромово-калиевыми квасцами  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . При составлении уравнений реакций вместо формулы квасцов можно писать формулу сульфата хрома  $Cr_2(SO_4)_3$ . Почему?

**Выполнение работы.** Получить в двух пробирках малорастворимый гидроксид хрома (III) взаимодействием раствора соли хрома (III) (3—4 капли) с 2 н. раствором щелочи (1—2 капли). Испытать отношение гидроксида хрома к кислоте и к избытку щелочи, для чего добавлять в одну пробирку по каплям 2 н. раствор серной кислоты, в другую — 2 н. раствор щелочи до растворения осадка.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) получения гидроксида хрома (III);

б) взаимодействия гидроксида хрома (III) с кислотой и со щелочью, учитывая, что во втором случае получается комплексный анион  $[Cr(OH)_6]^{3-}$ . Как называется соответствующая соль калия? При подкислении раствора происходит постепенное замещение гидроксидных лигандов в гидроксокомплексе хрома (III) на молекулы воды с образованием аквакомплекса. При этом координационное число комплексообразователя не меняется.

Сделать вывод о химическом (кислотно-основном) характере гидроксида хрома (III).

Раствор, содержащий  $K_3[Cr(OH)_6]$  сохранить для опыта 5.

#### Опыт 4. Гидролиз солей хрома (III)

##### а) Гидролиз сульфата хрома

**Выполнение работы.** Испытать действие сульфата хрома (III) на лакмус, для чего в пробирку с 3—5 каплями раствора нейтрального лакмуса прибавить несколько кристалликов сульфата хрома до изменения окраски лакмуса.

**Запись данных опыта.** Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции гидролиза. Какие вещества при этом получаются? Привести названия. Как можно ослабить гидролиз данной соли? Как усилить его?

##### б) Совместный гидролиз сульфата хрома и карбоната натрия

**Выполнение работы.** К 2—3 каплям раствора сульфата хрома (III) прибавлять по каплям карбонат натрия до образования осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Отметить выделение газа.

**Запись данных опыта.** Почему не получился карбонат хрома (III)? Какой выделялся газ? Написать молекулярное и ионное уравнения реакции. Какая форма гидролиза сульфата хрома (III) имела место в данной реакции?

##### в) Гидролиз хромита калия

**Выполнение работы.** Пробирку с раствором хромита щелочного металла (из опыта 2, б) нагреть на водяной бане или на горелке до выпадения осадка гидроксида хрома (III).

**Запись данных опыта.** Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции гидролиза хромита калия. Указать, какое значение в этом опыте имеет нагревание. Какая соль гидролизуется сильнее: сульфат хрома или хромит калия?

#### Опыт 5. Восстановительные свойства солей хрома (III)

**Выполнение работы.** К полученному в опыте 3 раствору  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  добавить 1—2 капли щелочи и 3—5 капель 3%-ного раствора пероксида водорода. Нагреть смесь на водяной бане до перехода зеленой окраски в желтую, что указывает на образование в растворе хромата калия. Написать уравнение реакции окисления  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  в  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

#### Опыт 6. Хроматы и дихроматы

##### а) Переход хромата калия в дихромат

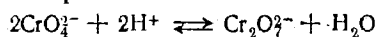
**Выполнение работы.** К раствору хромата калия (3—4 капли) прибавлять по каплям 2 н. раствор серной кислоты. Отметить окраску взятого и полученного растворов и указать, какими ионами эти окраски обуславливаются. Написать уравнение реакции. Почему полученная соль относится к солям изополикислот?

*б) Переход дихромата калия в хромат*

**Выполнение работы.** К раствору дихромата калия (3—4 капли) прибавлять по каплям раствор щелочи до изменения окраски.

Написать уравнение реакции.

Разобрать смещение равновесия



при добавлении: а) кислоты; б) щелочи. Какой ион  $-\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  — существует в растворах: при  $\text{pH} \leq 7$  при  $\text{pH} > 7$ ?

**Опыт 7. Получение малорастворимых хроматов**

*а) Получение хроматов бария, свинца и серебра*

**Выполнение работы.** В три пробирки с раствором хромата калия (2—3 капли) прибавить по 2—3 капли растворов: в первую — хлорида бария, во вторую — нитрата свинца, в третью — нитрата серебра. Отметить цвета осадков.

Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций.

*б) Получение дихромата серебра*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку по 2 капли 0,1 н. раствора нитрата серебра и 2 н. раствора азотной кислоты. Пробирку встряхнуть и бросить в нее кристаллик дихромата калия. Какой цвет имеют появившиеся кристаллы дихромата серебра? Как изменился цвет кристаллов через несколько секунд вследствие самопроизвольного разложения дихромата серебра на хромат серебра и оксид хрома (VI)?

**Опыт 8. Окислительные свойства хроматов**

*а) Окисление сероводорода*

**Выполнение работы.** В раствор дихромата калия (4—5 капель), подкисленного 2 н. раствором серной кислоты (2—3 капли), вносить по каплям свежеприготовленную сероводородную воду до изменения окраски раствора. Отметить помутнение раствора.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции. Указать, какое соединение хрома получено и почему раствор помутнел. До какой степени окисления восстанавливается хром (VI)? По каким данным можно судить об этом?

*б) Окисление иодида калия*

**Выполнение работы.** К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия (4—5 капель) добавить 3—4 капли раствора иодида калия. Отметить изменение окраски. Доказать с помощью раствора крахмала выделение свободного иода, для чего в пробирку с 5—6 каплями крахмала внести одну каплю полученного в опыте раствора. Написать уравнение реакции.



в) Окисление хлороводородной кислоты

**Выполнение работы.** К раствору дихромата калия (2—3 капли) прибавить 10—12 капель концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Смесь нагреть до перехода оранжевой окраски в зеленую. Отметить выделение газа. Как изменилась степень окисления хрома? Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции окисления хлороводородной кислоты дихроматом калия.

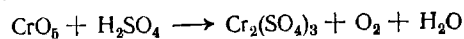
**Опыт. 9. Получение и разложение пероксида хрома**

**Выполнение работы.** К раствору дихромата калия (3—4 капли), подкисленному 2 н. раствором серной кислоты (2—3 капли), прибавить 2—3 капли диэтилового эфира (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. К полученной смеси прилить 2—3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода и хорошенько перемешать смесь стеклянной палочкой. Эфир экстрагирует образовавшееся пероксидное соединение, так как в эфирном растворе пероксидное соединение хрома более устойчиво, чем в водном. Отметить окраску эфирного слоя. Поставить пробирку в штатив и отметить через некоторое время изменение окраски и выделение газа.

**Запись данных опыта.** Описать проделанную работу и наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций:

а) получения пероксида хрома CrO<sub>6</sub>;

б) перехода пероксида хрома в соединение хрома (III) в кислой среде по схеме:

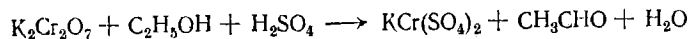


Написать графическую формулу CrO<sub>6</sub>.

**РАБОТА № 54. СИНТЕЗ ХРОМОВО-КАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ**

**Приборы и реактивы.** Бюкс. Стакан вместимостью 100 мл. Цилиндры вместимостью 10 мл и 100 мл. Фильтровальная бумага. Воронка Бюхнера. Термометр со шкалой до 100 °С. Дихромат калия. Серная кислота (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). Спирт этиловый.

**Выполнение работы.** Основная реакция проходит по уравнению:



(подобрать коэффициенты). Рассчитать объем 80%-ного этилового спирта (плотность 0,91 г/см<sup>3</sup>), необходимый для восстановления 10 г дихромата калия. Отвесить на техно-химических весах 10 г дихромата калия, растворить его в 35—40 мл воды (в стакане вместимостью 100 мл). Затем к раствору прибавить 9 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) в несколько приемов при помешивании. Стакан охладить снегом или холодной водой. К полученному холодному раствору прилить в два — три приема спирт (взятый с избытком против расчета на 2 мл), перемешивать термометром и следить, чтобы температура не поднималась.

лась выше 40 °С; фиолетово-зеленый раствор оставить кристаллизоваться при комнатной температуре на сутки. Выпавшие кристаллы квасцов  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  отфильтровать на воронке Бюхнера, промыть на воронке возможно меньшим количеством холодной воды и отжать между листами фильтровальной бумаги до воздушно-сухого состояния. Взвесить полученные квасцы и определить их выход. Чем объясняется малый выход продукта при этом синтезе? Соль хранить в закрытом бюксе.

Часть соли растворить в воде и доказать известными реакциями наличие в растворе ионов  $Cr^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$ . Написать уравнения соответствующих реакций.

#### РАБОТА № 55. МОЛИБДЕН

**Приборы и реактивы.** Цинк (гранулированный). Молибдат аммония. Эфир диэтиловый. Растворы: молибдата аммония (насыщенный); азотной кислоты (плотность 1,2 и 1,4 г/см<sup>3</sup>); хлороводородной кислоты (2 н.; плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); серной кислоты (2 н.; плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>); хлорида кальция (0,5 н.); нитрата свинца (0,5 н.); хлорида олова (II) (0,5 н.); роданида калия или аммония (0,5 н.); гидрофосфата натрия (0,5 н.); аммиака (25%-ный); едкого натра (2 н., 4 н.); полисульфида аммония; пероксида водорода (3%-ный).

#### Опыт 1. Получение и свойства молибденовой кислоты

**Выполнение работы.** В две пробирки с насыщенным раствором молибдата аммония  $(NH_4)_2MoO_4$  (3—4 капли) приливать осторожно по каплям одну из сильных кислот (хлороводородную, плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>; серную, плотность 1,84 г/см<sup>3</sup> или азотную, плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>) до выпадения осадка молибденовой кислоты. Дать осадку отстояться. После этого в обоих случаях пипеткой или кусочком фильтровальной бумаги удалить жидкость. В одну из пробирок с осадком приливать по каплям раствор щелочи, в другую — концентрированную серную кислоту. Растворяются ли осадки?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

- а) получения молибденовой кислоты  $H_2MoO_4$ ;
- б) взаимодействия молибденовой кислоты со щелочью;
- в) взаимодействия молибденовой кислоты с серной кислотой, в результате которого получается сульфат диоксомолибдена  $MoO_2SO_4$ . Продуктом какого основания является эта соль?

Какой химический характер имеет гидроксид молибдена (VI)?

#### Опыт 2. Получение некоторых малорастворимых солей молибденовой кислоты

**Выполнение работы.** В две пробирки с насыщенным раствором молибдата аммония (3—4 капли) внести по такому же количеству растворов: в одну — соли кальция, в другую — соли свинца. Каков цвет выпавших осадков?

Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций. Привести химические названия полученных солей.

### Опыт 3. Получение изополисоединения молибдена (VI)

**Выполнение работы.** В пробирке нагреть насыщенный раствор молибдата аммония. Наблюдать выпадение кристаллов  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Это соединение относится к изополисоединениям молибдена и может рассматриваться как комплексное соединение  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}(\text{MoO}_4)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### Опыт 4. Получение гетерополисоединения молибдена (VI)

**Выполнение работы.** К насыщенному раствору молибдата аммония (5—6 капель), подкисленному 1—2 каплями концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>), добавить 1 каплю раствора гидрофосфата натрия.

Смесь слегка подогреть до появления осадка фосфорномолибденовоокислого аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  желтого цвета. Эта реакция применяется для открытия иона молибдата. Соединение часто записывается  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### Опыт 5. Получение тиосоли и сульфида молибдена (VI)

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором молибдата аммония (3—4 капли) добавлять по каплям избыток раствора полисульфида аммония до появления в растворе красной окраски, характерной для тиомолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . Полисульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ , содержащий частично и сульфид аммония, применяется во избежание восстановления молибдена (VI) серой до низшей степени окисления. К полученному тиомолибдату аммония прибавлять по каплям 2 н. раствор хлороводородной кислоты до выпадения черного осадка сульфида молибдена  $\text{MoS}_3$ .

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

- а) получения тиомолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  взаимодействием молибдата аммония с сульфидом аммония;
- б) получения сульфида молибдена  $\text{MoS}_3$  взаимодействием тиомолибдата аммония с хлороводородной кислотой.

Написать формулу тиомолибденовой кислоты и сделать вывод о прочности этой кислоты.

### Опыт 6. Восстановление молибдата (VI) аммония

**Выполнение работы.** В две пробирки с раствором молибдата аммония (3—4 капли), подкисленным 2—3 каплями хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), добавить: в одну 1—2 маленьких кусочка цинка, во вторую — несколько капель хлорида олова (II) до изменения окраски образующегося коллоидного раствора. Сравнить ход реакции в обеих пробирках.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций восстановления молибдата аммония. Учесть, что бурый цвет раствора, полученный при взаимодействии с цинком, характерен для соеди-

нений молибдена (III). Хлорид олова (II) восстанавливает молибден (VI) до так называемой «молибденовой сини» — смеси соединений состава от  $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{MoO}_3$ , т. е. соединений со смешанной степенью окисления молибдена (+V) и (+VI) типа  $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , которое может быть записано в виде  $2\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При составлении уравнения реакции, считать, что продуктом восстановления является  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ .

#### Опыт 7. Получение комплексного соединения молибдена (V)

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором молибдата аммония (3 капли) добавить одну каплю хлороводородной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ), 3 капли раствора роданида калия  $\text{KSCN}$  и 2 капли раствора хлорида олова (II). Отметить появление красного окрашивания в результате образования комплексного соединения  $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ . Какова степень окисления молибдена в этом соединении?

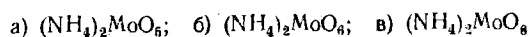
В ту же пробирку внести 2—3 капли эфира, смешать все стеклянной палочкой, дать смеси отстояться и отметить образование окрашенного эфирного слоя. Эфир экстрагирует образовавшееся комплексное соединение.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции получения комплексного соединения молибдена, учитывая, что реакция протекает в кислой среде. Указать значение прибавления хлорида олова. Данная реакция применяется для обнаружения молибдена.

#### Опыт 8. Получение пероксосоединения молибдена

**Выполнение работы.** Внести в пробирку кристаллик молибдата аммония, 2—3 капли 25%-ного раствора аммиака и 2—3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Отметить изменение окраски раствора в результате образования пероксомолибдатов аммония типа  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_x$  ( $x$  изменяется от 5 до 8 в зависимости от температуры и концентрации пероксида водорода).

Написать уравнения реакций получения пероксомолибдатов аммония:



и графическую формулу пероксомолибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_6$ .

#### РАБОТА № 56. ВОЛЬФРАМ

**Приборы и реактивы.** Тигелек. Фарфоровый треугольник. Водяная баня. Вольфрамат аммония. Борная кислота. Легированная вольфрамом сталь. Цинк (гранулированный). Лакмусовая бумажка (красная). Растворы: вольфрамата натрия (насыщенный); азотной кислоты (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ); хлороводородной кислоты (2 н.; плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ); серной кислоты (2 н.; плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ); едкого натра (40%-ный); хлорида кальция (0,5 н.); сульфата марганца (0,5 н.); нитрата свинца (0,5 н.); роданида аммония или калия (0,5 н.); хлорида олова (II) (0,5 н.); пероксида водорода (30%-ный); иодида калия (0,1 н.).

### Опыт 1. Получение вольфрамовой кислоты

**Выполнение работы.** В две пробирки с насыщенным раствором вольфрамата (VI) натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (3—4 капли) добавить несколько капель концентрированной сильной кислоты (хлороводородной, плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$  или серной, плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ ). Отметить цвет выпавшего осадка. В одной пробирке удалить раствор с осадка и осторожно прибавить в нее несколько капель 4 н. раствора щелочи. Содержимое второй пробирки осторожно прокипятить. Отметить изменение цвета осадка. Происходит ли его растворение при кипячении?

**Запись данных опыта.** Первоначально выпавший белый осадок имеет состав  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , желтый после кипячения —  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Написать уравнения получения вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$  и ее растворения в щелочи. Отметить различие в отношении вольфрамовой и молибденовой кислот к сильным кислотам.

### Опыт 2. Получение триоксида вольфрама и его свойства

#### а) Получение триоксида вольфрама

**Выполнение работы.** В тигелек внести несколько кристалликов вольфрамата аммония. Поставить тигелек на фарфоровый треугольник и нагреть его до изменения цвета взятого вещества. Отметить выделение аммиака по посинению красной лакмусовой бумажки.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции разложения вольфрамата аммония и указать цвет триоксида вольфрама. Осадок сохранить для опыта 2, б.

#### б) Отношение триоксида вольфрама к кислотам и щелочам

**Выполнение работы.** Полученный в опыте 2, а  $\text{WO}_3$  разделить на две пробирки. В одну внести 3—5 капель концентрированного раствора щелочи, в другую — 3—5 капель концентрированной хлороводородной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ). Пробирки слегка нагреть.

**Запись данных опыта.** Отметить, как действуют кислота и щелочь на триоксид вольфрама. Написать уравнение протекавшей реакции. Указать какой характер проявляет  $\text{WO}_3$ .

### Опыт 3. Получение некоторых малорастворимых солей вольфрамовой кислоты

**Выполнение работы.** В три пробирки с насыщенным раствором вольфрамата натрия (по 3—4 капли) добавить по 3—4 капли раствора: в первую — соли кальция; во вторую — соли марганца (II); в третью — соли свинца (II).

**Запись данных опыта.** Отметить цвета образовавшихся осадков и записать уравнения реакций.

#### Опыт 4. Получение гетерополисоединения вольфрама (VI)

**Выполнение работы.** К нагретому насыщенному раствору вольфрамата аммония прибавить несколько кристалликов борной кислоты  $H_3BO_3$  так, чтобы после тщательного перемешивания на дне пробирки сохранился остаток кристаллов  $H_3BO_3$ . Несколько капель полученного раствора перенести в чистую пробирку и испытать на присутствие ионов  $WO_4^{2-}$ , для чего прибавить несколько капель соли марганца (II) или свинца (II) (см. опыт 3). Отсутствие осадка объясняется образованием комплексной растворимой соли гетерополикислоты с 12 атомами вольфрама  $K_9[12WO_4]_2$ .

Определить степень окисления вольфрама в образовавшемся комплексном ионе.

#### Опыт 5. Восстановление вольфрамата натрия

**Выполнение работы.** К насыщенному раствору вольфрамата (VI) натрия (3—4 капли) добавить несколько капель хлороводородной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ) и кусочек цинка. Пробирку нагреть и наблюдать появление сначала синей окраски «вольфрамовой сини», затем бурого осадка  $WO_2$ .

**Запись данных опыта.** Так называемая «вольфрамовая синь» аналогично «молибденовой сини» состоит из смеси соединений со смешанной степенью окисления вольфрама (+V) и (+VI), например  $(WO_2)_2WO_4$ . Какова степень окисления вольфрама в катионе и в анионе приведенного соединения? Написать уравнение реакции взаимодействия вольфрамата натрия с цинком в хлороводородной кислоте с образованием  $WO_2$ .

#### Опыт 6. Получение комплексного соединения вольфрама (V)

**Выполнение работы.** Внести в пробирку несколько кристаллов вольфрамата аммония, прибавить 6—8 капель раствора роданида аммония, тщательно перемешать стеклянной палочкой, после чего прибавить 1—2 капли хлороводородной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ) и 2—3 капли раствора  $SnCl_2$ .

**Запись данных опыта.** Полученное вещество зелено-желтого цвета является комплексным соединением  $(NH_4)_2[WO(SCN)_5]$ . Какова степень окисления вольфрама в этом соединении? Написать уравнение реакции получения этого комплексного соединения. Указать значение добавления хлорида олова. Следует отметить, что соединения вольфрама в степени окисления +V неустойчивы и стабилизируются только в комплексных соединениях.

#### Опыт 7. Сравнение окислительной активности соединений вольфрама (VI) и хрома (VI)

**Выполнение работы.** К нескольким каплям насыщенного раствора вольфрамата (VI) натрия, подкисленного серной кислотой, прибавить 4—5 капель иодида калия. Выделяется ли при этом иод?

Сравнить с тем, что происходило при сливании раствора хромата (VI) с иодидом калия (см. работу 53, опыт 8, б).

Какой вывод можно сделать об изменении окислительной активности соединений в высшей степени окисления при переходе от хрома к вольфраму?

#### Опыт 8. Пероксосоединения вольфрама

**Выполнение работы.** К нагретому в пробирке 30%-ному раствору пероксида водорода (3—4 капли) добавить 5—7 капель насыщенного раствора вольфрамата натрия. Отметить появление желтой окраски пероксовольфрамата натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_x$  ( $x$  имеет значения от 5 до 8).

Написать уравнения реакций получения:

а)  $\text{Na}_2\text{WO}_5$ ; б)  $\text{Na}_2\text{WO}_8$  и их графические формулы.

#### Опыт 9. Обнаружение вольфрама в стали

**Выполнение работы.** Небольшое количество мелко измельченной стали (около 0,02—0,03 г) растворить при нагревании в фарфоровом тигле в 12—15 каплях 2 н. раствора серной кислоты. Продуктом какой реакции является выделяющийся водород? После прекращения выделения водорода прибавлять по каплям концентрированную азотную кислоту (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>), продолжая нагревание, до прекращения вспенивания. При этом происходит окисление карбидов и углерода, содержащихся в образовавшемся черном осадке. В присутствии вольфрама через несколько минут образуется желтый осадок вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .

Можно дополнительно подтвердить присутствие вольфрама реакцией получения вольфрамовой сини. Для этого в охлажденный тигль добавить осторожно 15—20 капель дистиллированной воды, слить основную массу раствора с осадка и оставшуюся суспензию перенести в пробирку. Удалить фильтровальной бумагой весь раствор, промыть осадок еще раз разбавленной хлороводородной кислотой и снова удалить раствор. После этого внести в пробирку несколько капель концентрированной хлороводородной кислоты и 3—5 капель раствора  $\text{SnCl}_2$ . В присутствии вольфрама (VI) через некоторое время появляется синяя окраска вольфрамовой сини.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать формулы оксидов ванадия и указать, как изменяется их химический характер при переходе от низшей степени окисления к высшей.
2. Какой из оксидов имеет более кислотный характер:
  - а)  $V_2O_5$  или  $Nb_2O_5$ ; б)  $V_2O_5$  или  $As_2O_5$ ?
3. Определить степень окисления ванадия в ионах:  $V_4O_{13}^{3-}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $V_3O_7^{3-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $V_5O_{14}^{3-}$ ,  $VO_2^+$ .  
Написать формулы соединений, содержащих указанные ионы (по одному примеру на каждый ион).
4. Написать уравнения реакций перехода:
  - а) метаванадата натрия  $NaVO_3$  в декаванадат  $Na_6V_{10}O_{24}$ ;
  - б) метаванадата натрия  $NaVO_3$  в соль, содержащую катлон  $VO_2^+$ .
5. Написать уравнения реакций:
  - а) получения тиванадата натрия  $NaVS_3$  из сульфида ванадия (V);
  - б) получения  $NaVS_3$  из метаванадата натрия; в) взаимодействия  $NaVS_3$  с хлороводородной кислотой.
6. Составить графическую формулу соединения  $VO(ClO_4)_2$  и указать степень окисления ванадия в этом соединении.
7. Закончить уравнения и подобрать коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных процессах:
  - а)  $Na_6V_{10}O_{28} + Al + HCl = VCl_2 + \dots$
  - б)  $VOSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = H_2VO_4 + \dots$
8. Выписать стандартные электродные потенциалы в кислой среде (см. Приложение, табл. 11) для систем а)  $VO_2^+ \rightarrow VO^{2+}$ ; б)  $VO_2^+ \rightarrow V^{3+}$ ; в)  $VO_2^+ \rightarrow V^{2+}$ . Какое из веществ:  $H_2S$ ,  $KI$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $Zn$  следует применить для восстановления в кислой среде: а) иона  $VO_2^+$  до иона  $VO^{2+}$ ; б) иона  $VO_2^+$  до иона  $V^{3+}$ ; в) иона  $VO_2^+$  до иона  $V^{2+}$ ? Написать соответствующие уравнения реакций.
9. Написать уравнение взаимодействия метаванадиевой кислоты с пероксидом водорода с образованием простейшей пероксованадиевой кислоты и графическую формулу последней.
10. При растворении ниобия в смеси азотной и фтороводородной кислот образуется комплексная двухосновная кислота ниобия (V), в которой лигандами являются  $F^-$ -ионы, а координационное число ниобия (V) равно 7. Написать уравнение реакции и подобрать коэффициенты, принимая, что азотная кислота восстанавливается до  $NO$ .

## Примерный билет программированного контроля

1. Какому элементу соответствует окончание электронной формулы:  $\dots 5d^3 6s^2$ ?  
1) Nb; 2) Ta; 3) V; 4) Sb; 5) As.
2. Какая степень окисления наиболее устойчива для ванадия?  
1) (I); 2) (II); 3) (III); 4) (IV); 5) (V).
3. Написать уравнение аллюминотермического получения ванадия из  $V_2O_5$ . Какова сумма коэффициентов левой части уравнения?  
1) 10; 2) 11; 3) 13; 4) 24; 5) 12.
4. Какой ион ванадия (V) преимущественно образуется в сильно кислом растворе?  
1)  $VO_2^+$ ; 2)  $V_2O_7^{2-}$ ; 3)  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ; 4)  $VO^{2+}$ ; 5)  $VO_2^+$ .
5. Какие восстановители переводят ион  $VO_2^+$  в ион  $V^{2+}$  в кислой среде, если для системы  $VO_2^+ + 4H^+ + 3e^- = V^{2+} + 2H_2O$   $\varphi^0 = +0,36$  В?  
1)  $NaBrO_3$ ; 2)  $FeSO_4$ ; 3)  $Zn$ ; 4)  $Al$ ; 5)  $KI$ .



## РАБОТА № 57. ВАНАДИЙ. НИОБИЙ

**Приборы и реактивы.** Водяная баня. Чашечка фарфоровая. Метаванадат аммония. Олово (гранулированное), щавелевая кислота. Оксид ванадия (V). Сульфит натрия. Цинк. Феррованадий. Железо (порошок). Растворы: лакмуса (нейтральный); едкого натра (2 н., 4 н.); едкого кали (40%-ный); серной кислоты (2 н., 1 : 3; плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) хлороводородной кислоты (2 н.; плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); азотной кислоты (1 : 1); метаванадата натрия или аммония (насыщенный); хлорида бария (0,5 н.); сульфата меди (II) (0,5 н.); нитрата серебра (0,1 н.); нитрата свинца (0,5 н.); перманганата калия (0,5 н.); пероксида водорода (3%-ный); сульфида аммония или натрия (0,5 н.); ниобата калия (насыщенный).

### Опыт 1. Получение и свойства оксида ванадия (V)

**Выполнение работы.** Опыт проводить под тягой. 2 микрошпателя сухого метаванадата аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  поместить в фарфоровую чашечку и осторожно нагревать, помешивая стеклянной палочкой. Наблюдать переход белой окраски ванадата аммония в кирпично-красную, соответствующую оксиду ванадия (V).

Полученный оксид ванадия разделить на две порции, поместить в две пробирки и прибавить в них по 4—5 капель: в одну — 2 н. раствора едкого натра (или кали); в другую — концентрированной серной кислоты, последнюю нагреть на водяной бане. Отметить растворение оксида ванадия (V) в кислой и щелочной среде и окраску полученных растворов.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

- разложения метаванадата аммония;
  - взаимодействия оксида ванадия (V) со щелочью и с серной кислотой, учитывая, что в первом случае получается  $\text{NaVO}_3$ , во втором —  $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$  — сульфат диоксованадия (V).
- Сделать вывод о химическом характере оксида ванадия (V).

### Опыт 2. Ванадиевые кислоты и их соли

#### а) Получение метаванадиевой кислоты

**Выполнение работы.** В цилиндрическую пробирку поместить 1 микрошпатель порошка оксида ванадия (V) и 5—7 капель дистиллированной воды, нагреть смесь до появления слабо-желтой окраски.

Несколько капель полученного раствора перенести пипеткой в пробирку с раствором нейтрального лакмуса. Отметить изменение окраски лакмуса.

Написать уравнение реакции получения метаванадиевой кислоты.

#### б) Переход метаванадат-иона в декаванадат-ион

**Выполнение работы.** В пробирку, содержащую 3—4 капли насыщенного раствора метаванадата (V) натрия  $\text{NaVO}_3$ , внести 1—2 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). Отметить появление желтой окраски.

**Запись данных опыта.** В кислой среде метаванадаты переходят в поливанадаты, являющиеся солями поливанадиевых кислот общей формулы  $xV_2O_5 \cdot yH_2O$ . Наиболее устойчивы из них декаванадиевая кислота  $H_8V_{10}O_{28}$  и ее соли, декаванадаты.

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции перехода метаванадата натрия в декаванадат. Выразить формулу декаванадиевой кислоты через оксид ванадия (V) и воду. Почему декаванадиевая кислота относится к поликислотам?

#### *в) Получение малорастворимых ванадатов*

**Выполнение работы.** В четыре пробирки внести по 3—4 капли раствора метаванадата натрия и добавить по 3—4 капли растворов: в первую — хлорида бария, во вторую — сульфата меди, в третью — нитрата серебра, в четвертую — нитрата свинца. Наблюдать выпадение осадков и отметить их окраску.

**Запись данных опыта.** Написать молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций, учитывая, что для бария и свинца получаются соли метаванадиевой кислоты, для серебра — соли ортованадиевой кислоты  $H_2VO_4$ . Для меди в зависимости от pH раствора могут получаться соли метаванадиевой кислоты (осадок сине-зеленого цвета) или ортованадиевой кислоты (осадок желто-зеленого цвета).

#### **Опыт 3. Получение тиосоли и сульфида ванадия (V)**

**Выполнение работы.** В пробирку с несколькими кристалликами метаванадата (V) натрия прибавлять по каплям раствор сульфида аммония (или натрия) до появления красной окраски вследствие образования тиованадата аммония  $(NH_4)_3VS_4$ . К полученному раствору тиованадата аммония прибавлять по каплям 2 н. раствор хлороводородной кислоты до появления бурого осадка сульфида ванадия  $V_2S_5$ . Выделяющийся при этом сероводород может частично восстанавливать ванадий (V) до ванадия (IV), что вызовет посинение раствора.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

- получения тиортованадата аммония, учитывая, что в реакции участвует вода;
- взаимодействия тиованадата аммония с хлороводородной кислотой с образованием тиортованадиевой кислоты;
- разложения тиокислоты.

#### **Опыт 4. Соединения ванадия (IV)**

##### *а) Оксид ванадия (IV) и его свойства*

**Выполнение работы.** В сухой цилиндрической пробирке смешать несколько кристалликов щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  и столько же порошка оксида ванадия (V). Закрепить пробирку в штативе. Нагреть смесь. Отметить получение оксида ванадия (IV) темно-

синего цвета. Немного полученного диоксида перенести в две пробирки и прибавить в одну 4—5 капель 2 н. раствора щелочи, в другую — столько же 2 н. раствора серной кислоты. Обе пробирки осторожно нагреть до растворения осадка. Отметить окраску полученных растворов.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) восстановления оксида ванадия (V) щавелевой кислотой, учитывая, что выделяется диоксид углерода;

б) взаимодействия диоксида ванадия с едким натром, учитывая, что получается тетраванадат (IV) натрия  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9$ ;

в) взаимодействия диоксида ванадия с серной кислотой, учитывая, что получается сульфат оксованадия (IV)  $\text{VOSO}_4$ .

Сделать вывод о характере оксида ванадия (IV).

#### б) Восстановление соли ванадия (V) до соли ванадия (IV)

**Выполнение работы.** К насыщенному раствору метаванадата (V) натрия (5 капель) добавить 3—4 капли конц.  $\text{HCl}$ . Отметить изменение окраски раствора. Бросить в пробирку несколько кристалликов сульфита натрия. Встряхивать содержимое пробирки до появления голубой окраски раствора, характерной для иона  $\text{VO}^{2+}$ . Раствор сохранить для опыта 4, в.

Написать уравнения реакций:

а) перехода метаванадата натрия в сильно кислой среде в хлорид диоксованадия (V)  $\text{VO}_2\text{Cl}$ ;

б) восстановления  $\text{VO}_2\text{Cl}$  до  $\text{VOCl}_2$ .

Почему в водном растворе не может быть получен хлорид ванадия (IV)?

#### в) Свойства гидроксида ванадия (IV)

**Выполнение работы.** К раствору хлорида оксованадия (IV), полученному в опыте 4, б, прибавлять осторожно по каплям 2 н. раствор щелочи до получения коричневой суспензии гидроксида оксованадия (IV). Суспензию разлить в две пробирки и проверить поведение гидроксида в кислоте и в избытке щелочи.

Сделать вывод о характере гидроксида ванадия (IV). Написать уравнения реакции: а) получения гидроксида оксованадия (IV); б) растворения его в кислоте; в) растворения его в щелочи с образованием  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9$ .

#### Опыт 5. Соединения ванадия (III)

##### а) Восстановление ванадия (V) до ванадия (III)

**Выполнение работы.** В пробирку поместить по 5 капель метаванадата (V) натрия и концентрированной хлороводородной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ). Опустить в раствор кусочек гранулированного олова и нагревать слабым пламенем горелки. Наблюдать появление голубой окраски раствора ( $\text{VO}^{2+}$ ) и переход ее

в зеленую, характерную для иона  $V^{3+}$ . Раствор сохранить для опыта 5, 6.

Написать уравнение реакции восстановления ванадия (V) до  $VCl_3$ .

#### б) Свойства гидроксида ванадия (III)

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 2—3 капли полученного зеленого раствора хлорида ванадия (III) и в каждую добавить по несколько капель 4 н. раствора щелочи до выпадения темного осадка гидроксида ванадия (III). Исследовать отношение полученного гидроксида к кислоте и щелочи. Почему присутствие  $Sn(OH)_2$  не мешает исследованию свойств  $V(OH)_3$ ?

**Запись данных опыта.** Сделать вывод о характере гидроксида ванадия (III). Написать уравнения реакций получения гидроксида ванадия (III) и растворения его в кислоте.

#### Опыт 6. Последовательное восстановление соединений ванадия (V) до соединения ванадия (II)

**Выполнение работы.** К насыщенному раствору метаванадата натрия (12—15 капель) добавить 8—10 капель концентрированной  $HCl$  и 2—3 кусочка цинка.

Наблюдать последовательное изменение окраски раствора. При каждом появлении новой окраски перенести по 3 капли раствора в чистые пробирки.

**Запись данных опыта.** Отметить и объяснить изменение окраски раствора: желтая  $\rightarrow$  зеленая  $\rightarrow$  голубая  $\rightarrow$  зеленая  $\rightarrow$  сиреневая. Написать уравнения реакций последовательного восстановления соединений ванадия и уравнение реакции восстановления метаванадата натрия с образованием непосредственно хлорида ванадия (II).

Раствор сохранить для опыта 7.

#### Опыт 7. Получение и свойства гидроксида ванадия (II)

Часть сиреневого раствора, полученного в опыте 6, отлить в две чистые пробирки и прибавить в каждую по каплям 4 н. раствора щелочи до выпадения осадка гидроксида ванадия (II). Исследовать отношение  $V(OH)_2$  к кислоте и к избытку щелочи.

В пробирку с полученным хлоридом ванадия (II) прибавлять по каплям раствор перманганата калия. Что происходит с окраской раствора перманганата?

**Запись данных опыта.** Сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида ванадия (II). Учесть, что частичное растворение осадка в избытке щелочи обусловлено растворением гидроксида цинка (ионы  $Zn^{2+}$  образовались при окислении металлического цинка в опыте 6). Какие свойства ванадия (II) проявились в протекавшей окислительно-восстановительной реакции?

Написать уравнения всех наблюдавшихся реакций.

### Опыт 8. Получение смеси пероксованадиевых кислот

**Выполнение работы.** К насыщенному раствору метаванадата (V) натрия (4—5 капель) добавить несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода и несколько капель 2 н. раствора серной кислоты.

Отметить окрашивание раствора в красный цвет, обусловленный появлением смеси пероксованадиевых (надванадиевых) кислот, и выделение кислорода, указывающее на их неустойчивость.

Написать уравнение реакции получения простейшей пероксованадиевой кислоты  $HVO_4$  и ее графическую формулу.

### Опыт 9. Гидроксид ниобия (V) и его свойства

**Выполнение работы.** В две пробирки с раствором ниобата калия  $KNbO_3$  (8—10 капель) добавить такой же объем 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдать выпадение белого студенистого осадка переменного состава  $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ .

Исследовать свойства выпавшего гидроксида, добавив в одну пробирку 5—6 капель 40%-ного раствора KOH, в другую — несколько капель серной кислоты (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ) до растворения осадков.

Написать уравнение реакции образования метаниобиевой кислоты и уравнения реакций растворения ее в щелочи и кислоте, принимая, что в кислой среде получается  $(NbO_2)_2SO_4$ .

Раствор сульфата диоксониобия сохранить для опытов 10 и 11.

### Опыт 10. Гидролиз солей ниобия (V)

**Выполнение работы.** Нагреть в пробирке до кипения 20—25 капель дистиллированной воды и внести в нее 3—4 капли сульфата диоксониобия, полученного в опыте 9. Наблюдать выпадение белого студенистого осадка.

Написать уравнение гидролиза сульфата диоксониобия, считая, что в осадок выпадает гидроксид диоксониобия.

### Опыт 11. Восстановление соединений ниобия (V) до соединений ниобия (III)

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором сульфата диоксониобия (10—15 капель) прибавить 5—6 капель хлороводородной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ) и 1 микрошпатель порошкообразного железа. Содержимое пробирки осторожно нагревать до появления устойчивой синей окраски раствора, характерной для соединений ниобия (III).

Написать уравнение реакции восстановления, учитывая, что железо окисляется до железа (II).

## Опыт 12. Контрольный

**Обнаружение ванадия в феррованадии.** Поместить в фарфоровую чашку  $d=3$  см 2—3 микрошпателя измельченного в тонкий порошок феррованадия. Прилить в чашку 5 капель раствора азотной кислоты (1 : 1) и размешать стеклянной палочкой до растворения феррованадия. Добавить 5 капель раствора серной кислоты (1 : 3) и нагреть до появления белых паров  $\text{SO}_2$ .

Дать остыть полученному раствору и перенести 5—6 капель в пробирку с несколькими каплями дистиллированной воды. Исследовать раствор действием пероксида водорода, как описано в опыте 8. Появилось ли характерное для пероксокислот ванадия (V) красное окрашивание?

---

## Г Л А В А 23

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVB

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Указать различие в строении атомов титана и германия. Как это влияет на характер их оксидов и гидроксидов?

2. Окислительные или восстановительные свойства могут проявлять в химических реакциях соединения титана (IV) и титана (III)?

3. Какой из двух гидроксидов проявляет более основные свойства:

а)  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  или  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ; б)  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  или  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ?

Ответ мотивировать.

4. При прокаливании металлического титана на воздухе образуется белый порошок, который растворяется в концентрированной серной кислоте и сплавляется со щелочами. Что представляет собой этот белый порошок?

Написать уравнения реакций:

а) прокаливания титана на воздухе;

б) сплавления диоксида титана со щелочью;

в) растворения диоксида титана в серной кислоте.

5. Написать уравнения гидролиза тетрахлоридов циркония и титана. В каком случае степень гидролиза больше и почему?

6. Написать графические формулы сульфата оксотитана (IV) и нитрата оксоциркония (IV). Написать уравнения реакций их образования при гидролизе соответствующих средних солей.

7. При взаимодействии подкисленного бесцветного раствора соли титана (IV) с цинком раствор становится фиолетовым. Объяснить это явление и написать соответствующее уравнение реакции.

8. При добавлении к слабокислому раствору тетрахлорида циркония пероксида водорода выпадает белый осадок состава  $\text{H}_2\text{ZrO}_3$ . Написать уравнение реакции и графическую формулу полученного соединения.

9. При добавлении небольшого количества оксалата аммония к тетрахлориду циркония выпадает белый осадок, растворяющийся в избытке оксалата аммония. Написать уравнения реакций.

#### Примерный билет программированного контроля

1. Какое окончание электронной формулы соответствует атому гафния?

1) ...  $5d^25p^2$ ; 2) ...  $4d^25s^2$ ; 3) ...  $6s^26p^2$ ; 4) ...  $5d^26s^2$ ; 5) ...  $5d^26s^1$ .

2. Какими свойствами обладает диоксид титана  $\text{TiO}_2$ ?

- 1) кислотными; 2) основными; 3) амфотерными; 4) несолеобразующий оксид.
3. Какое вещество соответствует продукту гидролиза тетрахлорида титана при кипячении его разбавленного водного раствора?  
1)  $Ti(OH)_3Cl$ ; 2)  $Ti(OH)Cl_3$ ; 3)  $Ti(OH)_4$ ; 4)  $TiOCl_2$ ; 5)  $TiO(OH)_2$ .
4. Чему равна сумма всех коэффициентов в уравнении реакции  
 $Ti + HCl \rightarrow TiCl_3 + H_2$   
1) 11; 2) 12; 3) 13; 4) 14; 5) 15.
5. Какое соединение является пероксотитановой кислотой?  
1)  $Ti(OH)_4$ ; 2)  $H_4TiO_4$ ; 3)  $H_4TiO_6$ ; 4)  $TiOSO_4$ ; 5)  $H_2TiO_4$ .

#### РАБОТА № 58. ТИТАН. ЦИРКОНИЙ

**Приборы и реактивы.** Микроколбочка, Титан (порошок или стружка). Цинк гранулированный. Лакмусовая бумажка синяя и красная. Растворы хлороводородной кислоты (4 н.; плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); серной кислоты (4 н.; плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>); гидроксида натрия (4 н.); сульфата оксотитана (0,5 н.); хлорида оксоциркония (0,5 н.); хлорида меди (II) (0,1 н.); хлорида железа (III) (0,5 н.); сульфида аммония (0,5 н.); пероксида водорода (3%-ный); гидрофосфата натрия (0,5 н.); оксалата аммония (0,5 н.).

#### Опыт 1. Взаимодействие титана с кислотами

В две пробирки поместить порошок или стружку титана и прибавить по 5—6 капель 4 н. растворов кислот: в первую хлороводородной, во вторую — серной. Аналогичный опыт проделать с концентрированными кислотами, хлороводородной (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). Пробирки, в которых реакция сразу не протекает, осторожно подогреть.

В каких пробирках раствор окрасился в фиолетовый цвет, характерный для гидратированных ионов титана (III)? Определить по запаху, какой газ выделяется при взаимодействии титана с концентрированной серной кислотой. Какие газы выделяются в других пробирках?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения протекающих реакций. С концентрированной серной кислотой образовалась соль  $Ti(SO_4)_2$ ; в растворах кислот, окрасившихся в фиолетовый цвет —  $Ti_2(SO_4)_3$ . Почему при растворении титана в разбавленной и в концентрированной серной кислоте получают соединения титана в разной степени его окисления?

Известно, что азотная кислота пассивирует титан, образуя на его поверхности плотную оксидную пленку. Однако при повреждении последней титан окисляется до метатитановой кислоты  $H_2TiO_3$ , выделяющейся в виде студенистого осадка. Написать уравнения реакций взаимодействия титана с разбавленной и концентрированной азотной кислотой, если в первом случае при этом выделяется оксид азота, а во втором — диоксид азота.

#### Опыт 2. Гидролиз солей титана (IV)

##### а) Гидролиз сульфата титана

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 3—4 капли раствора сульфата оксотитана (IV)  $TiOSO_4$  и 8—10 капель дистиллированной воды. Кипятить раствор 2—3 мин и наблюдать выпадение белого осадка.

**Запись данных опыта.** В опытах исследования соединений титана (IV) применяется в качестве исходного реактива раствор сульфата оксотитана  $TiOSO_4$ , а не средней соли  $Ti_2(SO_4)_3$ . Это обусловлено гидролизом последней в водных растворах. Какой ступени гидролиза  $Ti(SO_4)_2$ , протекающего при комнатной температуре, соответствует соль  $TiOSO_4$ ?

Написать уравнения реакций:

а) гидролиза средней соли на холоду до образования сульфата оксотитана;

б) гидролиза сульфата оксотитана, проходящего при кипячении до конца с выпадением в осадок малорастворимого гидроксида оксотитана  $TiO(OH)_2$ ;

*б) Совместный гидролиз сульфата оксотитана и сульфида аммония*

**Выполнение работы.** В пробирку с сульфатом оксотитана (IV) (3—4 капли) прибавить столько же раствора сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадка гидроксида титана. Почему не выпадает сульфид титана (IV)?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата оксотитана (IV) с сульфидом аммония в водном растворе. Почему в присутствии сульфида аммония гидролиз сульфата титана идет до конца при комнатной температуре?

### **Опыт 3. Получение гидроксида титана (IV) и его свойства**

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3 капли раствора сульфата оксотитана  $TiOSO_4$ . В каждую пробирку добавлять по каплям 4 н. раствор щелочи до выпадения осадка гидроксида оксотитана (IV). Отменить цвет осадка.

В одну пробирку прибавить 5—6 капель 4 н. раствора серной кислоты. Растворился ли осадок? Суспензию во второй пробирке кипятить 3—4 мин и снова проверить растворимость осадка в 4 н. серной кислоте. В третью пробирку прибавить дополнительно 5—6 капель 4 н. раствора щелочи. Убедиться, что амфотерный гидроксид  $TiO(OH)_2$  в водных растворах щелочей практически не растворяется.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций получения гидроксида оксотитана и растворения свежеполученного осадка в разбавленной серной кислоте с образованием  $TiOSO_4$ . Почему при этом не получается  $Ti(SO_4)_2$ ? Нерастворимость в серной кислоте осадка после кипячения объясняется следующим. Гидроксид оксотитана, который принято выражать формулой  $TiO(OH)_2$ , имеет переменный состав. В свежесозданном состоянии он имеет относительно большее число OH-групп. При длительном стоянии и кипячении происходит дальнейшее обезвоживание гидроксида, влекущее за собой уменьшение его растворимости.

Кислотные свойства гидроксида титана (IV), выполняющего функцию кислоты  $H_2TiO_3$  (метатитановая кислота) проявляются



лишь при сплавлении со щелочами, сопровождающемся образованием метатитанатов. Кислотные или основные свойства преобладают у амфотерного гидроксида титана (IV)?

#### Опыт 4. Получение пероксотитановой кислоты

**Выполнение работы.** Внести в пробирку по 3—4 капли сульфата титана и 4 н. раствора серной кислоты. Добавить 2—3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода и наблюдать окрашивание раствора в оранжевый цвет, характерный для пероксотитановых кислот.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции образования простейшей пероксотитановой кислоты  $H_4TiO_6$  из соли титана (IV), воды и пероксида водорода. Дать ее графическую формулу путем замены одной OH-группы в гидроксиде титана  $Ti(OH)_4$  на группу  $-O-OH$ .

**Примечание:** Практически при этом образуется смесь пероксотитановых кислот, среди которых преимущественно получается комплексная дисульфатпероксотитановая кислота  $H_2 \left[ Ti \begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ O \quad (SO_4)_2 \end{array} \right]$ .

#### Опыт 5. Получение сульфата титана (III)

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором сульфата оксотитана (IV) (12—15 капель) внести 5—6 капель 4 н. раствора серной кислоты и кусочек цинка. Содержимое пробирки осторожно нагреть до окрашивания раствора в фиолетовый цвет, характерный для иона  $Ti^{3+}$ . Перенести 2—3 капли раствора в чистую пробирку и встряхивать 2—3 мин. Что происходит с окраской раствора?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

а) Восстановления сульфата оксотитана (IV) до сульфата титана (III).

б) Обратного окисления  $Ti_2(SO_4)_3$  в соль титана (IV) кислородом воздуха при участии в реакции воды.

Раствор сохранить для опытов 6, 7 и 8.

#### Опыт 6. Получение гидроксида титана (III)

**Выполнение работы.** Перенести 2—3 капли раствора соли титана (III), полученного в опыте 5, в чистую пробирку и прибавить 2—3 капли раствора щелочи.

Каков цвет выпавшего гидроксида титана (III)? Сравнить его с цветом гидроксида титана (IV) (см. опыт 3). Слить с осадка раствор. Осадок осторожно перемешать стеклянной палочкой. Что происходит с окраской осадка?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций получения  $Ti(OH)_3$  и его окисления в  $TiO(OH)_2$  кислородом воздуха.

Какая степень окисления более характерна и устойчива для титана?

### Опыт 7. Восстановительные свойства соединений титана (III)

#### а) Восстановление хлорида меди (II)

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 2—3 капли раствора соли титана (III), полученного в опыте 5, и прибавить 1—2 капли раствора хлорида меди (II). Сравнить цвет полученного раствора с окраской первоначально взятого. Какое вещество выпало в виде белого осадка?

Написать уравнение реакции восстановления меди (II) титаном (III) до меди (I).

#### б) Восстановление хлорида железа (III)

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором соли титана (III), полученным в опыте 5 (2—3 капли), прибавить 2—3 капли раствора  $\text{FeCl}_3$  до полного исчезновения фиолетовой окраски.

Написать уравнение реакции восстановления  $\text{FeCl}_3$  до  $\text{FeCl}_2$  сульфатом титана (III).

#### в) Восстановление перманганата калия

**Выполнение работы.** К 2—3 каплям раствора  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , полученного в опыте 5, прибавлять по каплям раствор  $\text{KMnO}_4$ . Что происходит с окраской перманганата калия? До какой степени окисления восстанавливается марганец (VII) в кислой среде?

Написать уравнение протекающей реакции. Как согласуется протекание этого окислительно-восстановительного процесса со значениями соответствующих стандартных электродных потенциалов (см. Приложение, табл. 11).

### Опыт 8. Изменение свойств гидроксидов титана с изменением степени окисления титана

**Выполнение работы.** Внести в две разные пробирки по 3—4 капли раствора сульфатов титана (IV) и титана (III). В обе пробирки прибавить по 8—10 капель дистиллированной воды. Растворы прокипятить. В каком случае выпал осадок гидроксида титана вследствие гидролиза его соли? Какой гидроксид обладает более основным характером:  $\text{Ti}(\text{OH})_3$  или  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ?

### Опыт 9. Получение гидроксида циркония (IV) и его свойства

**Выполнение работы.** Получить в трех пробирках малорастворимый гидроксид оксоциркония (IV)  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ , прибавив к 2—3 каплям раствора оксохлорида циркония  $\text{ZrOCl}_2$  1—2 капли 4 н. раствора щелочи. Содержимое одной пробирки кипятить (*осторожно!*) 2—3 мин и после охлаждения прибавить в пробирку 4—5 капель хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Такое же количество хлороводородной кислоты прибавить в одну из

пробирок со свежесажженным гидроксидом циркония, не подвергавшимся кипячению. В каком случае осадок растворился? В третью пробирку прибавить 4—5 капель 4 н. раствора щелочи. Растворился ли осадок?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

- а) получения гидроксида оксоциркония  $ZrO(OH)_2$  \*;
- б) взаимодействия его с хлороводородной кислотой.

Почему этот гидроксид не растворился в хлороводородной кислоте после кипячения?

Гидроксид циркония (IV) амфотерен, но цирконаты можно получить лишь сплавлением диоксида циркония со щелочами.

#### **Опыт 10. Гидролиз солей циркония (IV)**

##### *а) Гидролиз хлорида циркония (IV)*

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 2—3 кристаллика тетрахлорида циркония. Почему он дымит на воздухе? Добавить 6—8 капель дистиллированной воды, перемешать и нанести по одной капле полученного раствора на красную и синюю лакмусовые бумажки. Какова реакция среды в водном растворе  $ZrCl_4$ ? Почему? Добавить дистиллированной воды до половины объема пробирки, перемешать и прокипятить. Наблюдать выпадение осадка гидроксида оксоциркония (IV).

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций:

- а) гидролиза хлорида циркония  $ZrCl_4$  без нагревания с образованием хлорида оксоциркония  $ZrOCl_2$ .
- б) гидролиза полученной соли при кипячении раствора, в результате которого выпадает осадок  $ZrO(OH)_2$ .

##### *б) Гидролиз хлорида оксоциркония (IV) в присутствии сульфида аммония*

**Выполнение работы.** В пробирку с раствором хлорида оксоциркония (IV) (3—5 капель) внести столько же раствора сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадка гидроксида оксоциркония. Написать уравнение совместного гидролиза хлоридов оксоциркония и сульфида аммония.

#### **Опыт 11. Получение малорастворимых цирконатов**

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3—5 капель хлорида оксоциркония и прибавить такое же количество: в первую пробирку — гидрофосфата натрия  $Na_2HPO_4$ , во вторую — гексацианоферрата (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ , в третью — оксалата аммония  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Наблюдать выпадение белых осадков гидрофосфата циркония, гексацианоферрата (II) циркония и оксалата оксоциркония.

\* Фактически осадок имеет переменный состав  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ .

Написать уравнения реакций образования осадков, учитывая, что в реакции взаимодействия соли циркония с оксалатом аммония принимает участие вода.

Осадок оксалата оксоциркония сохранить для следующего опыта.

#### Опыт 12. Получение комплексного соединения циркония

**Выполнение работы.** В пробирку с оксалатом оксоциркония из опыта 11 прибавить еще 5—8 капель оксалата аммония. Наблюдать растворение осадка с образованием комплексного соединения  $(\text{NH}_4)_2[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .

Написать уравнение реакции.

---

## ГЛАВА 24

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ III

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Как изменяются радиусы атомов лантаноидных элементов с возрастанием атомного номера? Какое влияние это изменение оказывает на отличие некоторых свойств *d*-элементов 4 периода от свойств *d*-элементов 5 и 6 периодов, находящихся в одинаковых подгруппах.

2. Какие степени окисления проявляют в своих соединениях лантаноиды и актиноиды? Чем объясняется различие?

3. Написать электронные формулы атомов всех лантаноидов; наблюдается ли периодичность электронных структур? Какие лантаноиды парамагнитны в нормальном состоянии?

4. Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата церия (III) с пероксодисульфатом аммония в кислой среде.

5. Написать уравнение реакции окисления нитрата церия (III) перманганатом калия в присутствии соды.

6. В чем отличие поведения соединений церия от поведения других редкоземельных элементов?

#### РАБОТА № 59. ЛАНТАН. ЦЕРИЙ

**Приборы и реактивы.** Оксид лантана. Растворы: азотной кислоты (2 н.); щавелевой кислоты (1 н.); гидроксида натрия (2 н.); нитрата лантана (2 н.); нитрата церия (III) (2 н.); нитрата церия (IV) (2 н.); фосфата натрия (1 н.); фторида натрия (1 н.); пероксида водорода (3%-ный; 30%-ный); иодида калия (0,2 н.).

#### Опыт 1. Получение гидроксида лантана

*а) Взаимодействие оксида лантана с водой*

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 2 микрошпателя оксида лантана и добавить 3—4 капли воды. Наблюдать интенсивно протекающую реакцию образования белого осадка гидро-

ксида лантана. Добавить несколько капель азотной кислоты. Записать уравнения реакций. Обратит внимание на аморфное состояние осадка гидроксида лантана  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

#### б) Взаимодействие соли лантана со щелочью

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 3—4 капли раствора соли лантана и осадить гидроксид равным объемом 2 н. раствора щелочи. Разделить полученное вещество на две пробирки. Прибавить в одну из них избыток щелочи. Растворяется ли образовавшийся осадок гидроксида лантана? Во вторую пробирку добавить 2 н. азотную кислоту. Каков характер гидроксида лантана? Записать уравнения проделанных реакций.

#### Опыт 2. Получение малорастворимых солей лантана

**Выполнение работы.** В три пробирки поместить по 3—4 капли раствора соли лантана. В первую добавить 2—3 капли раствора фосфата натрия, во вторую столько же 1 н. щавелевой кислоты, в третью — 1—2 капли фторида натрия. Записать уравнения реакций.

#### Опыт 3. Получение гидроксида церия (III) и его окисление

**Выполнение работы.** В пробирке с 3—4 каплями раствора нитрата церия (III) получить его гидроксид, добавляя 2 н. раствор щелочи до выпадения осадка. Пробирку с осадком оставить на 1,5—2 ч. Отметить медленное изменение цвета осадка  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  вследствие его окисления.

**Запись данных опыта.** Записать уравнения получения гидроксида церия (III) и его окисления кислородом воздуха до гидроксида церия (IV)  $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Какая степень окисления более устойчива для церия?

#### Опыт 4. Пероксосоединения церия

**Выполнение работы.** Получить в пробирке гидроксид церия (III) из его соли действием щелочи. Добавить 2—3 капли 3%-ного пероксида водорода и наблюдать изменение цвета осадка. Затем добавить 2—3 капли 30%-ного пероксида водорода и наблюдать следующее изменение окраски осадка, которое происходит вследствие образования пероксосоединений типа  $\text{Ce}(\text{OON})_n(\text{OH})_{4-n}$  вплоть до полного замещения гидроксидных групп в  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  пероксогруппой до  $\text{Ce}(\text{OON})_4$ . Записать уравнения реакций.

#### Опыт 5. Восстановление соли церия (IV)

**Выполнение работы.** К раствору нитрата церия (IV) добавить 0,2 н. раствор иодида калия. Что наблюдается? Записать уравнение реакции.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Написать электронные формулы атомов бериллия, магния и щелочноземельных металлов.

а) Какую валентность могут проявлять атомы этих элементов в невозбужденном состоянии? б) Как должны меняться свойства гидроксидов элементов данной группы?

Ответы мотивировать.

2. Почему ионы щелочноземельных металлов проявляют меньшую склонность к образованию комплексов, чем ионы элементов подгруппы цинка?

3. Почему горящий магний нельзя тушить водой? Написать соответствующие уравнения.

4. К раствору, содержащему соли кальция, бериллия и магния, добавили избыток раствора едкого натра. Написать ионные уравнения всех реакций, которые при этом произошли. Какое вещество выпало в осадок? Какие ионы оказались в растворе?

5. Какая соль —  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  при одинаковых условиях в большей степени подвергается гидролизу?

Ответ обосновать. Написать ионное уравнение гидролиза этой соли. Как сместится равновесие гидролиза при добавлении кислоты; при добавлении раствора соды?

6. Пользуясь правилом произведения растворимости, объяснить, почему  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворяется в хлороводородной кислоте лучше, чем в хлориде аммония?

7. Объяснить, почему при пропускании диоксида углерода через раствор хлорида или нитрата кальция осадок карбоната кальция не выпадает, а при действии диоксида углерода на известковую воду — выпадает.

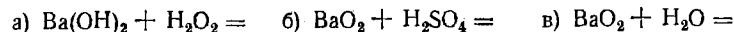
8. Наличием каких соединений обусловлена жесткость воды?

9. Какими методами можно устранить жесткость воды?

10. В растворе находятся ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Действием какого реактива можно осадить из раствора оба иона? Написать ионные уравнения реакций.

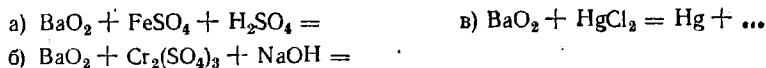
11. Какой осадок начнет выпадать первым, если к раствору, содержащему ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в одинаковой концентрации, постепенно по каплям добавлять разбавленный раствор сульфата натрия? Какова будет последовательность осаждения из раствора ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , если к нему постепенно добавлять разбавленный раствор оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ?

12. Дописать уравнения реакций:



К какому классу химических соединений следует отнести пероксид бария на основании этих реакций?

13. Дописать уравнения реакций:



Окислителем или восстановителем является в этих реакциях пероксид бария?

14. Дописать уравнения реакций и указать в каждой из них окислитель и восстановитель:



## Примерный билет программированного контроля

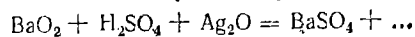
1. Указать тип гибридизации орбиталей атома Be в молекуле  $\text{BeCl}_2$ ?

1)  $sp^3$ , 2)  $sp^2$ , 3)  $s^2p^2$ , 4)  $sp$ , 5) нет гибридизации.

2. Указать, в растворах каких веществ будет растворяться  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ?

1)  $\text{KCl}$ , 2)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 3)  $\text{KOH}$  избыток, 4)  $\text{HCl}$ , 5)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

3. В виде какого вещества получится серебро в реакции:

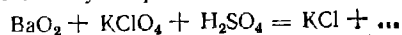


1)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , 2)  $\text{Ag}$ , 3)  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , 4)  $\text{AgOH}$ , 5)  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

4. Что образуется при действии избытка щелочи на сульфат бериллия?

1)  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , 2)  $\text{BeS}$ , 3)  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ , 4)  $(\text{BeOH})_2\text{SO}_4$ , 5)  $\text{BeO}$ .

5. Указать число молекул серной кислоты, участвующей в реакции



1) 8, 2) 4, 3) 1, 4) 2, 5) 10.

## РАБОТА № 60. БЕРИЛЛИЙ. МАГНИЙ

**Приборы и реактивы.** Микроскоп. Тигель. Пинцет. Наждачная бумага. Магний (лента). Лакмус (нейтральный). Фенолфталеин. Растворы: хлороводородной кислоты (2 н.), азотной кислоты (2 н.), едкого натра (2 н.), аммиака (1 н.) 1 н., насыщенный хлоридом аммония), хлорида бериллия (0,5 н.), хлорида магния (0,5 н.), хлорида аммония (2 н.), карбоната натрия (0,5 н.), гидрофосфата натрия (0,5 н.)

### Опыт 1. Гидроксид бериллия и его свойства

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 3—4 капли раствора соли бериллия. В каждую пробирку добавить раствор щелочи до образования осадка гидроксида бериллия. Испытать отношение полученного гидроксида бериллия к хлороводородной кислоте и к избытку раствора щелочи.

**Запись данных опыта.** Сделать вывод о свойствах гидроксида бериллия и написать схему равновесия его диссоциации. Написать уравнения реакций: получения гидроксида бериллия и его взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный анион  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$  — тетрагидроксобериллат.

### Опыт 2. Гидролиз солей бериллия

**Выполнение работы.** К 5—6 каплям нейтрального раствора лакмуса прибавить такой же объем раствора хлорида бериллия. Как изменилась окраска лакмуса? Почему?

Написать уравнение соответствующей реакции.

### Опыт 3. Взаимодействие магния с водой

**Выполнение работы.** Взять кусочек (1—2 см) магниевой ленты и очистить ее поверхность наждачной бумагой от налета оксида. В пробирку внести 6—7 капель дистиллированной воды и опустить в нее очищенный магний. Отметить отсутствие реакции при

комнатной температуре. Нагреть пробирку небольшим пламенем горелки. Что наблюдается? Прибавить к полученному раствору одну каплю фенолфталеина. На образование каких ионов в растворе указывает появление окраски фенолфталеина? Описать наблюдаемое. Ответить на вопросы. Написать уравнение реакции взаимодействия магния с водой при нагревании.

#### **Опыт 4. Взаимодействие магния с кислотами**

**Выполнение работы.** В две пробирки опустить по небольшому кусочку магниевой ленты. В одну пробирку добавить несколько капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, в другую — такое же количество 2 н. раствора азотной кислоты.

**Запись данных опыта.** Что происходит с магнием? Какой газ выделяется: а) при взаимодействии магния с хлороводородной кислотой, б) с азотной кислотой?

Написать уравнения реакций.

#### **Опыт 5. Получение оксида магния и взаимодействие его с водой**

**Выполнение работы.** Взять пинцетом 2—3 см магниевой ленты и поджечь ее в пламени горелки. Как только магний загорится, вынуть его из пламени и держать над тиглем. Образовавшийся оксид магния сбросить в тигель, прибавить туда же несколько капель дистиллированной воды, размещать все стеклянной палочкой и перелить содержимое тигля в пробирку. Почему жидкость мутная? Доказать образование в растворе  $Mg(OH)_2$ , добавив 1 каплю фенолфталеина.

Написать уравнения реакций: образования оксида магния при его горении и взаимодействии оксида магния с водой.

#### **Опыт 6. Получение гидроксида магния и его растворение в кислоте и в солях аммония**

**Выполнение работы.** Внести в две пробирки по 3 капли раствора соли магния и в каждую из них добавить по 4 капли раствора едкого натра. В одну из пробирок, помешивая содержимое стеклянной палочкой, прибавить по каплям 2 н. раствор хлороводородной кислоты до полного растворения осадка. Прибавляя кислоту, отсчитывать число добавляемых капель. В другой пробирке таким же способом (помешивая стеклянной палочкой и считая добавляемые капли) растворить осадок гидроксида магния в 2 н. растворе хлорида аммония. В каком случае для растворения осадка потребовалось большее количество реактива?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: получения гидроксида магния и его растворения в кислоте и в растворе соли аммония.



Пользуясь правилом произведения растворимости, объяснить растворение гидроксида магния в хлориде аммония и в хлороводородной кислоте. В каком реактиве растворение гидроксида магния идет легче: в хлороводородной кислоте или в растворе хлорида аммония? Почему? Растворится ли гидроксид магния при добавлении: а)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , б)  $\text{KCl}$ ?

#### Опыт 7. Некоторые малорастворимые соли магния

##### а) Получение гидрокарбоната магния

**Выполнение работы.** В пробирку к 2—3 каплям раствора соли магния добавить раствор соды до образования осадка гидрокарбоната магния. Отметить выделение газа.

Испытать отношение осадка основной соли магния к хлороводородной кислоте.

Написать уравнения реакций получения гидрокарбоната магния и его растворения в кислоте.

##### б) Микроскопическая реакция получения фосфата магния-аммония

**Выполнение работы.** Поместить на предметное стекло 1 каплю раствора соли магния. Добавить к ней 1 каплю 1 н. раствора аммиака, насыщенного хлоридом аммония, и перемешать все стеклянной палочкой. Полученный раствор должен быть прозрачным. Внести в него палочкой кристаллик гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Рассмотреть образовавшиеся кристаллы двойной соли  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в микроскоп (рис. 43). Снять стекло с микроскопа и добавить к кристаллам полученной соли 1 каплю хлороводородной кислоты. Наблюдать растворение осадка. Написать уравнение реакции. Описать проделанную работу. Зарисовать форму полученных кристаллов.

#### РАБОТА № 61. ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

**Приборы и реактивы.** Муфельная печь. Эксикатор. Микроскоп. Шипцы железные. Пинцет. Тигель. Треугольник. Предметное стекло. Прибор для получения  $\text{CO}_2$ . Платиновая проволока, впаянная в стеклянную палочку. Мрамор. Кальций. Фенолфталеин. Пероксид бария. Диоксид марганца. Известковая вода.

Растворы: хлороводородной кислоты (2 н.; плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); серной кислоты (2 н.); уксусной кислоты (2 н.); едкого натра (2 н.); хлорида кальция (0,5 н.; насыщенный); хлорида стронция (0,5 н.; насыщенный); хлорида бария (0,5 н.; насыщенный);



Рис. 43. Вид кристаллов  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  под микроскопом.

карбоната натрия (0,5 н.); сульфата натрия (0,5 н.); оксалата аммония (0,5 н.); гидрофосфата натрия (0,5 н.); хромата калия (0,5 н.); иодида калия (0,1 н.); нитрата серебра (0,1 н.).

### Опыт 1. Взаимодействие кальция с водой

**Выполнение работы.** Налить в пробирку до  $\frac{1}{3}$  ее объема дистиллированной воды и внести в нее пинцетом очень маленький кусочек металлического кальция. Какой газ выделяется? Почему вода становится мутной? Доказать образование щелочи в растворе, добавив в него каплю фенолфталеина. Что наблюдается? Почему?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции взаимодействия кальция с водой. Указать окислитель и восстановитель.

### Опыт 2. Получение оксида и гидроксида кальция

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку кусочек мрамора и добавить к нему несколько капель воды. Наблюдаются ли какие-либо изменения? Внести в пробирку 1 каплю фенолфталеина. Появляется ли красная окраска?

Второй кусочек мрамора поместить в сухой тигель и поставить прокаливать в горячую муфельную печь. (Температура в муфельной печи должна быть около  $910^{\circ}\text{C}$ .) Через 20—25 мин тигельными щипцами перенести тигель в эксикатор и охладить его до комнатной температуры. После охлаждения вынуть тигель и полученный оксид кальция смочить 1—2 каплями дистиллированной воды. Что наблюдается? Добавить в тигель еще 8—10 капель воды, размешать образовавшийся гидроксид кальция (гашеную известь) и дать осадку отстояться. 2—3 капли полученного раствора перенести пипеткой в пробирку и добавить 1 каплю фенолфталеина. Что наблюдается? Растворим ли гидроксид кальция в воде? Написать уравнения реакций: разложения карбоната кальция при нагревании и взаимодействии оксида кальция с водой. Как называется раствор гидроксида кальция в воде?

### Опыт 3. Карбонат и гидрокарбонат кальция

#### а) Получение карбоната и гидрокарбоната кальция

**Выполнение работы.** Наполнить пробирку на  $\frac{1}{2}$  ее объема известковой водой и пропускать в нее диоксид углерода. Отметить появление осадка карбоната кальция. Продолжать пропускать диоксид углерода до растворения осадка, которое происходит вследствие образования растворимого гидрокарбоната. Как называется вода, содержащая эту соль? Раствор сохранить для опыта 3, б.

**Запись данных опыта.** Отметить наблюдаемые явления и написать уравнения реакции: образования карбоната кальция при взаимодействии диоксида углерода с известковой водой и растворения карбоната кальция под действием диоксида углерода и воды с образованием гидрокарбоната.

### *б) Устранение карбонатной «временной» жесткости воды*

**Выполнение работы.** Разделить полученный в опыте 3, а раствор на две части, перенеся пипеткой половину его в другую пробирку или микроколбочку. Укрепить ее слегка наклонно в штативе и, осторожно нагревая, кипятить раствор до образования осадка карбоната кальция. Во второй порции раствора получить тот же осадок, добавив раствор едкого натра (1—2 капли). Отметить все наблюдаемое и написать уравнение реакций: разрушения гидрокарбоната при кипячении и при взаимодействии со щелочью.

### **Опыт 4. Карбонаты щелочноземельных металлов**

**Выполнение работы.** Получить осадки карбонатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей (3—4 капли) с раствором соды. Испытать отношение полученных карбонатов к хлороводородной кислоте. Кислоту добавлять осторожно по каплям. Написать уравнения протекающих реакций. Отметить растворимость карбонатов в кислоте.

### **Опыт 5. Сульфаты щелочноземельных металлов**

#### *а) Получение сульфатов кальция, стронция и бария*

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 2—3 капли растворов солей: в первую — соли кальция, во вторую — стронция, в третью — бария. В каждую пробирку добавить по 3—4 капли раствора сульфата натрия. Что наблюдается? Отметить различную скорость образования осадков сульфата бария и сульфата кальция. Чем это объясняется? Испытать действие хлороводородной кислоты на полученные сульфаты.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций образования сульфатов кальция, стронция, бария и выражение произведений растворимости сульфата и карбоната бария. Объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости, почему карбонат бария растворяется в разбавленной хлороводородной кислоте, а его сульфат не растворяется.

#### *б) Сравнительная растворимость сульфата и карбоната кальция*

**Выполнение работы.** Получить сульфат кальция, добавив к 3—4 каплям раствора хлорида кальция 5—6 капель раствора сульфата натрия. Дать раствору отстояться и пипеткой перенести часть его в чистую пробирку. Убедиться в полноте осаждения, добавив еще одну каплю раствора сульфата натрия. В полученный про-

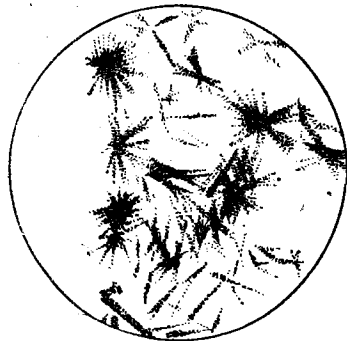


Рис. 44. Вид кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  под микроскопом.

зрачный раствор внести несколько капель раствора соды. Что наблюдается?

**Запись данных опыта.** Пользуясь правилом произведения растворимости и таблицей величин  $K_{\text{ПР}}$ , объяснить, почему раствор, после того как из него выпал осадок  $\text{CaSO}_4$ , снова образует осадок при добавлении ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ .

*в) Микроренталлоскопическая реакция получения сульфата кальция*

**Выполнение работы.** Поместить каплю раствора хлорида кальция на предметное стекло. Прибавить каплю 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, дождавшись помутнения раствора, рассмотреть образовавшиеся кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  под микроскопом (рис. 44).

**Запись данных опыта.** Написать молекулярное и ионное уравнения реакции и зарисовать форму кристаллов.

**Опыт 6. Оксалаты щелочноземельных металлов**

**Выполнение работы.** Получить осадки оксалатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей (3—4 капли) с таким же объемом раствора оксалата аммония. Испытать действие хлороводородной кислоты на осадки оксалатов.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций: образования оксалатов щелочноземельных металлов и их растворения в  $\text{HCl}$ .

**Опыт 7. Хроматы щелочноземельных металлов**

**Выполнение работы.** В три пробирки внести отдельно по 3—4 капли растворов солей кальция, стронция и бария. В каждую из них добавить по 4—5 капель раствора хромата калия. Хроматы каких металлов выпадают в осадок? Отметить их цвет. Испытать действие уксусной кислоты на осадки хроматов.

Вновь получить осадок хромата бария и испытать действие на него хлороводородной кислоты. Что наблюдается?

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций получения хроматов бария, стронция и кальция и их растворения в кислоте. Объяснить, почему хромат стронция растворяется в уксусной кислоте, а хромат бария почти нерастворим в ней, но растворяется в хлороводородной кислоте. Хромат какого металла наиболее растворим?

## Опыт 8. Пероксид бария

### а) Окислительные свойства пероксида бария

**Выполнение работы.** В фарфоровый тигелек внести 3—4 микрошпателя пероксида бария и немного (на кончике микрошпателя) порошка диоксида марганца. Смесь тщательно размешать стеклянной палочкой, поставить тигель в треугольник и нагреть до сплавления. Сплав охладить и по его цвету убедиться в образовании манганата. Написать уравнение реакции.

### б) Восстановительные свойства пероксида бария

**Выполнение работы.** В пробирку внести 6—7 капель раствора нитрата серебра и немного порошка пероксида бария. Отметить выделение газа и появление осадка металлического серебра. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции.

## Опыт 9. Окрашивание пламени солями щелочноземельных металлов

**Выполнение работы.** Платиновую проволочку с петелькой на конце (или фарфоровую соломку) внести в концентрированную HCl, а затем прокалить в пламени горелки. При этом проволока очищается от загрязнений. Чистая проволочка не должна окрашивать пламя.

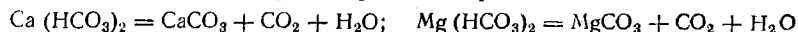
Очищенную платиновую проволочку опустить в насыщенный раствор хлорида бария и снова внести в пламя горелки. Отметить цвет пламени. Опыт повторить с насыщенными растворами хлоридов стронция и кальция. Перед каждым опытом проволочку промыть концентрированной HCl и прокалить. Описать наблюдаемые явления.

## РАБОТА № 62. ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

**Приборы и реактивы.** Бюретки вместимостью 25 мл. Пипетки вместимостью 100 и 50 мл. Конические колбы вместимостью 250 мл. Воронки для бюреток. Индикаторы: метиловый оранжевый. Эриохром черный Т (0,2%-ный раствор в спирте) или хромоген черный (ЕТ-ОС) (0,5 г препарата растворить в 10 мл буферного раствора и долить этилового спирта до 100 мл). Растворы: хлороводородной кислоты (0,1 н., титрованный); буферный раствор (20 г хлорида аммония растворить в дистиллированной воде, добавить 100 мл 25%-ного раствора аммиака и дистиллированной воды до метки в мерной колбе вместимостью 1 л); ЭДТА (0,02 н., титрованный; 3,7224 г ЭДТА растворить в мерной колбе вместимостью 1 л в дистиллированной воде, раствор довести до метки). Вода для анализа.

Жесткость воды обусловлена содержанием в ней растворимых солей кальция и магния, гидрокарбонатов, хлоридов и сульфатов. Различают временную и постоянную жесткость воды. Временная жесткость определяется содержанием в воде растворимых гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении воды гидрокарбо-

наты переходят в малорастворимые карбонаты:



Таким образом, временная жесткость устраняется. Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость. Выражается жесткость воды в миллимоль эквивалентных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на литр воды. Вода с жесткостью менее 4 ммоль экв/л называется мягкой, от 4 до 8 — средней и от 8—12 — жесткой.

*а) Определение временной жесткости*

Так как вода, содержащая гидрокарбонаты кальция и магния, имеет щелочную реакцию (почему?), определение карбонатной жесткости производится непосредственным титрованием воды хлороводородной кислотой в присутствии индикатора — метилового оранжевого.

**Выполнение работы.** Отмерить пипеткой указанный преподавателем объем исследуемой воды (100—50 мл) и перенести ее в коническую колбу для титрования. Добавить 2—3 капли индикатора метилового оранжевого. В приготовленную заранее бюретку налить 0,1 н. титрованный раствор хлороводородной кислоты. Установить уровень на нулевое деление и по каплям приливать хлороводородную кислоту в воду до изменения окраски раствора от желтой до оранжево-розовой. Определить объем израсходованной на титрование хлороводородной кислоты и записать его в таблицу. Титрование повторить еще два раза, каждый раз доливая в бюретку кислоты до нулевого деления и ополаскивая колбочку для титрования. Расхождение в объеме кислоты при титровании не должно превышать 0,05 мл. Результаты опыта записать в таблицу:

№ титрования	Объем пипетки — объем $\text{H}_2\text{O}$ $V_1$ , мл	Объем раствора $\text{HCl}$ , пошедшего на титрование, мл	Средний объем раствора $\text{HCl}$ $V_2$ , мл	Нормальность раствора $\text{HCl}$ , $N_{\text{HCl}}$
--------------	---	---	--	---

Временную жесткость воды (в ммоль экв/л) рассчитывают по формуле:

$$\text{Жесткость временная (карбонатная)} = \frac{N_{\text{HCl}} V_{2\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

*б) Определение общей жесткости*

В настоящее время жесткость воды определяют комплексометрическим методом с применением реактива ЭДТА.

**Выполнение работы.** Заполнить бюретку титрованным раствором ЭДТА (0,02 н.). Отмерить пипеткой указанный преподавателем объем анализируемой воды и перенести ее в коническую колбу для титрования. Долить дистиллированной воды до общего

объема 100 мл (воду отмерить мензуркой). Добавить 5 мл буферного раствора ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) для поддержания рН в интервале 9—10 и 2—3 капли индикатора — эриохрома черного, при котором раствор окрасится в красный цвет. Перемешать раствор и сразу титровать из бюретки раствором ЭДТА до перехода красной окраски в синюю. Титрование повторить три раза, как в опыте *a*. Результаты записать в таблицу.

Общую жесткость воды (в ммоль экв/л) рассчитывают по формуле:

$$\text{Жесткость общая} = \frac{N_{\text{ЭДТА}} V_{2\text{ЭДТА}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Вычислить постоянную жесткость:

Жесткость постоянная = Жесткость общая — Жесткость карбонатная

К какому типу жесткости относится исследованная вода?

## ГЛАВА 26

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IA

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Составить электронные схемы строения атомов калия и цезия. Какой из этих элементов является более сильным восстановителем? Почему?

2. Чем отличаются электронные структуры атомов щелочных металлов от электронных структур атомов элементов подгруппы меди? Как влияют электронные структуры этих атомов элементов подгрупп на свойства их гидроксидов и на способность этих элементов образовывать комплексные соединения?

3. Чем объясняется меньшая химическая активность лития по сравнению с калием и натрием, хотя значение его нормального электродного потенциала является наименьшим ( $-3,01 \text{ В}$ )?

4. Написать уравнения взаимодействия с водой а)  $\text{K}_2\text{O}$ , б)  $\text{K}_2\text{O}_2$ .

5. Чем различается взаимодействие с кислородом лития и натрия? Написать уравнения соответствующих реакций.

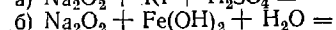
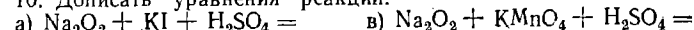
6. Как из хлорида калия можно получить металлический калий, едкое кали? Дать схемы соответствующих процессов.

7. Какие из указанных газов:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$  — будут поглощаться раствором едкого натра? Написать уравнения соответствующих реакций.

8. Какую реакцию среды показывают растворы солей:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KCH}_3\text{COO}$ ? Написать ионные уравнения реакций гидролиза соответствующих солей.

9. Написать уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить переходы:  $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCH}_3\text{COO}$ .

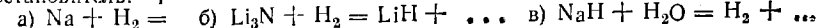
10. Допisać уравнения реакций:



Окислителем или восстановителем является пероксид натрия в этих реакциях?

11. Написать уравнение реакции получения гидрида лития. Как отличаются гидриды щелочных и щелочноземельных металлов от водородных соединений неметаллов по характеру валентной связи и физическим свойствам?

12. Допisać уравнения реакций и указать в каждой из них окислитель и восстановитель:



## Примерный билет программированного контроля

1. Какие соли щелочных металлов мало растворимы?  
1)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , 2)  $\text{Na}_2\text{S}$ , 3)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4)  $\text{CsNO}_3$ , 5)  $\text{KClO}_4$ .
2. Какие соли щелочных металлов практически не гидролизуются? 1)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  
2)  $\text{NaNO}_3$ , 3)  $\text{LiCl}$ , 4)  $\text{KCH}_3\text{COO}$ , 5)  $\text{Na}_2\text{S}$ .
3. В каких реакциях  $\text{Na}_2\text{O}_2$  проявляет окислительные свойства?  
1)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI}$ , 2)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$ , 3)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4$ , 4)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
- 5)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
4. Какое основание является наиболее сильным?  
1)  $\text{LiOH}$ , 2)  $\text{NaOH}$ , 3)  $\text{KOH}$ , 4)  $\text{RbOH}$ , 5)  $\text{CsOH}$ .
5. Указать, какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде при электролизе водного раствора, содержащего 11,7 г хлорида натрия:  
1)  $\text{Na} - 4,6$  г, 2)  $\text{Cl} - 7,1$  г, 3)  $\text{H} - 0,2$  г, 4)  $\text{O} - 1,6$  г.

## РАБОТА № 63. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

**Приборы и реактивы.** Микроскоп. Платиновая проволока, впаянная в стеклянную палочку. Стеклянная призма с раствором синего индиго. Тигель. Пинцет. Треугольник фарфоровый. Натрий. Пероксид натрия. Карбонат натрия. Гидрокарбонат натрия. Сульфат хрома. Хлорид калия. Лакмус (нейтральный). Фенолфталеин. Растворы: перманганата калия (0,05 н.); гексагидроксостибата (V) калия (насыщенный); хлорид калия (насыщенный); хлорида натрия (насыщенный); сульфата лития (насыщенный); карбоната натрия (насыщенный). Специальный реактив на ион  $\text{K}^+$  [приготавливают растворением 2 г  $\text{NaNO}_2$ , 0,9 г  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 1,7 г  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , и 0,2 мл 30%-ного раствора уксусной кислоты в 1,5 мл воды].

### Опыт 1. Пероксид натрия

#### а) Взаимодействие пероксида натрия с водой

**Выполнение работы.** В пробирку внести микрошпателем немного порошка пероксида натрия, добавить 8—10 капель дистиллированной воды и размешать стеклянной палочкой. Доказать присутствие щелочи в полученном растворе, добавив в него одну каплю раствора фенолфталеина. Написать уравнение реакции взаимодействия пероксида натрия с водой.

#### б) Окислительные свойства пероксида натрия

**Выполнение работы.** Внести в тигель 3 микрошпателя пероксида натрия, 2 микрошпателя соды и немного (на кончике микрошпателя) растертого в порошок сульфата хрома. Смесь тщательно перемешать стеклянной палочкой, поставить тигель в треугольник и нагреть его пламенем горелки до сплавления смеси. Охладить тигель на воздухе, добавить в него 8—10 капель дистиллированной воды, перемешать стеклянной палочкой содержимое тигля, дать смеси отстояться и перелить раствор в пробирку. Отметить цвет образовавшегося хромата натрия  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Написать уравнение реакции взаимодействия пероксида натрия с сульфатом хрома в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , учитывая, что при этом выделяется диоксид углерода.



*в) Восстановительные свойства пероксида натрия*

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 4—5 капель раствора перманганата калия, добавить 1 микрошпатель порошка пероксида натрия и все перемешать. Отметить выделение газа и появление бурого осадка. Написать уравнение реакции.

**Опыт 2. Карбонат и гидрокарбонат натрия**

*а) Реакция среды в растворе карбоната и гидрокарбоната натрия*

**Выполнение работы.** Внести в три пробирки по 6—7 капель дистиллированной воды. В каждую из них прибавить такое же количество нейтрального раствора лакмуса. В одну пробирку внести 1 микрошпатель кристаллов карбоната натрия, в другую — такое же количество гидрокарбоната натрия. Третью пробирку оставить для сравнения. Перемешать растворы стеклянной палочкой. Сравнить окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в третьей пробирке. Все три пробирки сохранить в качестве контрольных для следующего опыта.

**Запись данных опыта.** Ответить на вопросы, какая среда и почему

- а) в растворе карбоната натрия;
- б) в растворе гидрокарбоната.

Написать ионные и молекулярные уравнения реакций. Почему оттенок окраски лакмуса в растворах этих солей различен? Ответ мотивировать.

*б) Термическое разложение гидрокарбоната натрия*

**Выполнение работы.** Поместить в тигель 3—4 микрошпателя порошка гидрокарбоната натрия, поставить тигель в треугольник и прокалить содержимое пламенем горелки в течение 10—15 мин. Охладить тигель на воздухе, внести в него 12—14 капель дистиллированной воды, перемешать стеклянной палочкой и разделить раствор на две пробирки. Доказать, что в растворе находится соль угольной кислоты. Для этого в одну из пробирок добавить 3—4 капли 2 н. раствора хлороводородной кислоты и наблюдать выделение пузырьков газа. Какой газ выделяется? В другую пробирку к полученному раствору прибавить такое же количество нейтрального раствора лакмуса. Сравнить окраску лакмуса в данном растворе с окраской растворов в контрольных пробирках, оставшихся после предыдущего опыта. По окраске лакмуса определить, какая соль находится в растворе: карбонат натрия или гидрокарбонат? Описать проделанную работу. Написать уравнение реакции разложения гидрокарбоната натрия при нагревании. Эта реакция применяется в промышленном способе получения кальцинированной соды.

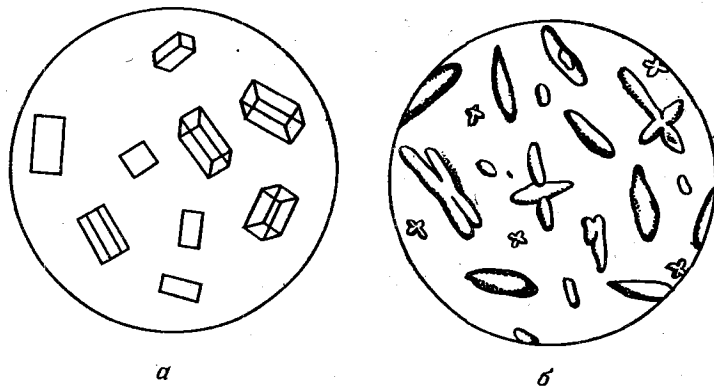


Рис. 45. Вид кристаллов  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  под микроскопом:  
*a* — полученных при медленной кристаллизации; *b* — полученных при быстрой кристаллизации.

### Опыт 3. Малорастворимые соли щелочных металлов

*a)* Микрориссталлоскопическая реакция на ион натрия  
 (получение кристаллов  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ )  
 (гексагидроксостибата (V) натрия)

**Выполнение работы.** На предметное стекло поместить каплю насыщенного раствора гексагидроксостибата (V) калия и внести в нее стеклянной палочкой крупинку соли натрия. Образовавшиеся кристаллы  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  рассмотреть в микроскоп. В зависимости от скорости кристаллизации они имеют форму призм или линз, часто образующих крестообразные сростки (рис. 45). Написать уравнение реакции и зарисовать форму кристаллов.

*б)* Микрориссталлоскопическая реакция на ион калия  
 (получение кристаллов  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ )

**Выполнение работы.** На предметное стекло поместить каплю специального реактива, состав которого можно выразить формулой  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ , и внести в нее крупинку соли калия. Рассмотреть кристаллы в микроскоп, наблюдать их рост. Кристаллы имеют вид кубов черного цвета (рис. 46). Состав кристаллов:  $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_2)_2$  или  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ .

Зарисовать форму кристаллов.

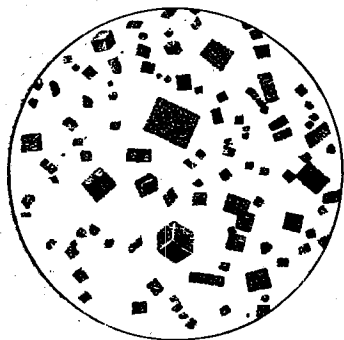


Рис. 46. Вид кристаллов  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  под микроскопом.

#### в) Получение карбоната лития

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 4—5 капель раствора сульфата лития и добавить равный объем раствора карбоната натрия. Поместить пробирку в нагретую до кипения водяную баню и наблюдать вначале помутнение, а затем выпадение мелких кристаллов карбоната лития. Записать уравнение реакции.

#### Опыт 4. Окрашивание пламени солями щелочных металлов

**Выполнение работы.** Платиновую проволочку опустить в насыщенный раствор хлорида калия и внести в пламя горелки. Отметить цвет пламени.

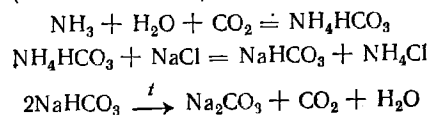
Обусловленный ничтожными примесями солей натрия желтый цвет часто маскирует фиолетовое пламя калия. В этом случае следует рассматривать пламя через стеклянную призму с раствором синего индиго, полностью поглощающим желтые лучи.

Опыт повторить с насыщенными растворами сульфата лития и хлорида натрия. Перед каждым опытом проволочку следует очищать, погружая ее в концентрированную хлороводородную кислоту и прокаливая в пламени горелки.

#### РАБОТА № 64. СИНТЕЗ ГИДРОКАРБОНАТА И КАРБОНАТА НАТРИЯ

**Приборы и реактивы.** Баллон или аппарат Киппа для получения  $\text{CO}_2$ . Цилиндр вместимостью 100—150 мл с пробкой, через которую проходит трубка (до дна цилиндра). Установка вакуумного фильтрования. Фарфоровая чашка. Фарфоровые тигли. Хлорид натрия (мелкокристаллический). Раствор аммиака (10%-ный). Лакмус. Фенолфталеин. Метилловый оранжевый.

В основе применяемого в промышленности аммиачного способа получения соды (способ Сольвэ) лежат химические реакции:



Практическая необратимость второй реакции обусловлена очень малой растворимостью гидрокарбоната натрия в холодной воде, содержащей диоксид углерода.

#### а) Получение гидрокарбоната натрия

**Выполнение работы.** Приготовить 50 мл 10%-ного раствора аммиака, насыщенного хлоридом натрия при комнатной температуре. Для этого по плотности аммиачного раствора (см. Приложение, табл. 4) вычислить массу воды, содержащейся в 50 мл аммиачного раствора, и, зная растворимость  $\text{NaCl}$  (см. Приложение, табл. 5), рассчитать количество хлорида натрия, способное раствориться в вычисленном количестве воды. Отвесить соль

на техно-химических весах на 2—3 г больше рассчитанного количества и растворить ее в стакане в 50 мл 10%-ного раствора аммиака.

Полученный насыщенный раствор профильтровать в цилиндр вместимостью 100—150 мл, закрыть цилиндр не очень плотно корковой пробкой с газоотводной трубкой, доходящей почти до дна цилиндра, и пропускать через раствор диоксид углерода из баллона или аппарата Киппа 50—55 мин. Карбонизацию проводить в вытяжном шкафу. Ток газа регулировать таким образом, чтобы он создавал в колбе некоторое давление, но не вышибал пробку. Температуру раствора поддерживать 25—26 °С. В случае повышения температуры выше 30 °С поместить цилиндр с реакционной смесью в сосуд с холодной водой. Воронку с нерастворившимся хлоридом натрия поместить в сушильный шкаф, высушенную соль собрать и взвесить для учета при вычислении выхода.

Полученный в цилиндре осадок  $\text{NaHCO}_3$  отфильтровать на воронке Бюхнера (см. рис. 8), промыть небольшим количеством ледяной воды и тщательно высушить между листами фильтровальной бумаги. Небольшое количество высушенного гидрокарбоната натрия поместить в пробирку, растворить в дистиллированной воде и исследовать действие раствора на лакмус, фенолфталеин и метиловый оранжевый. Какого порядка рН в полученном растворе (см. Приложение, табл. 9)?

#### б) Получение карбоната натрия

Полученный гидрокарбонат натрия перенести в фарфоровую чашку и осторожно, во избежание разбрызгивания, прокалить до прекращения выделения водяных паров, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Охладить чашку с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и взвесить полученный карбонат.

Небольшое количество карбоната натрия растворить в дистиллированной воде и провести исследование с индикаторами, как это было сделано с гидрокарбонатом натрия.

Какая соль теоретически имеет большую степень гидролиза:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NaHCO}_3$ ? Почему? Соответствуют ли исследования растворов синтезированных солей этой закономерности?

Вычислить выход кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по хлориду натрия и сдать соль лаборанту.

### РАБОТА № 65. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КАРБОНАТОВ

**Приборы и реактивы.** Колбы мерные вместимостью 100 мл. Бюретки вместимостью 50 мл. Пипетки вместимостью 10 мл. Колбы конические вместимостью 50—100 мл. Мелкокристаллические порошки карбонатов натрия:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Индикатор фенолфталеин.

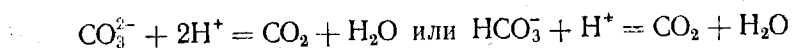
**Выполнение работы.** Получить у преподавателя мелкокристаллический порошок, представляющий собой одну из трех солей:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NaHCO}_3$ .

Цель работы — установить, какой именно из указанных карбонатов получен.

Растворить соль в избытке титрованного раствора хлороводородной кислоты, определить избыток кислоты обратным титрованием титрованным раствором щелочи и по количеству кислоты, пошедшей на реакцию при растворении, установить состав соли. Аналогичным способом можно проводить анализ солей аммония, растворяя их в титрованном растворе щелочи и проводя обратное титрование титрованным раствором кислоты.

На техно-химических весах отвесить на предварительно взвешенном часовом стекле около 2 г полученной соли с точностью до 0,02 г. Перенести навеску через сухую воронку в мерную колбу вместимостью 100 мл и, не вынимая воронку из колбы, ополоснуть ее небольшим количеством (5—10 мл) дистиллированной воды.

Наполнить бюретку вместимостью 50 мл титрованным 1 н. раствором хлороводородной кислоты (проверить заполнение носика бюретки) и установить уровень раствора по нижнему мениску на нулевое деление. Поместив мерную колбу с солью под бюретку, прилить в нее небольшими порциями 45 мл раствора кислоты, перемешивая содержимое после каждой порции кислоты круговыми движениями колбы. Постепенное осторожное добавление кислоты необходимо во избежание выбрасывания раствора из колбы при протекании реакции, сопровождающейся выделением диоксида углерода:



Прилив кислоты, продолжать встряхивание колбы до полного растворения соли, после чего прилить дистиллированную воду до метки на шейке колбы, закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать раствор. В четыре конические колбочки перенести по 10 мл приготовленного раствора пипеткой, предварительно ополоснув ее этим раствором.

В чистую бюретку налить титрованный 0.1 н. раствор гидроксида натрия и установить уровень раствора на нулевое деление. В одну из конических колбочек с анализируемым раствором добавить две капли фенолфталеина и прибавлять из бюретки порциями по 0,5—1 мл раствора щелочи. Когда от добавления очередной порции щелочи раствор примет красную окраску, не исчезающую 1—2 мин, отметить объем щелочи, пошедший на ориентировочное титрование. Провести более точное титрование растворов в оставшихся трех колбочках, добавляя раствор щелочи в конце титрования по каплям.

**Запись данных опыта и расчеты.** Записать в журнал цель и план работы, а также экспериментальные данные.

Масса часового стекла,  $g_1$ , г.

Масса стекла с солью,  $g_2$ , г.

Навеска соли,  $g = g_2 - g_1$ , г.

Объем колбы с раствором исследуемой соли — 100 мл.

Объем пипетки — 10 мл.

Объем 1 н. раствора хлороводородной кислоты, взятой для растворения навески соли — 45 мл.

Объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедшего на обратное титрование 10 мл исследуемого раствора, —  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ :

$$V_{\text{ср}} = (V_1 + V_2 + V_3)/3.$$

Рассчитать объем раствора щелочи (в мл), необходимый для нейтрализации избытка хлороводородной кислоты, образовавшейся в колбе емкостью 100 мл после растворения соли:

$$V_{0,1\text{н.}, \text{NaOH}} = V_{\text{ср}} \cdot 100/10$$

Объем 1 н. раствора был бы в 10 раз меньше:  $V_{1\text{н.}, \text{NaOH}} = V_{\text{ср}}$ .

По закону эквивалентов избыток 1 н. раствора кислоты в колбе равен объему 1 н. раствора щелочи, пошедшей на обратное титрование, т. е.  $V_{\text{ср}}$ , мл. Отсюда следует, что из взятых 45 мл 1 н. раствора хлороводородной кислоты на реакцию с исследуемой солью пошло  $(45 - V_{\text{ср}})$  мл, в которых содержится  $1 \cdot (45 - V_{\text{ср}})/1000$  эквивалентов. В соответствии с законом эквивалентов столько же эквивалентов содержится в навеске соли, полученной для анализа. Следовательно, масса растворенной соли может быть вычислена по формуле:

$$m_{\text{соли}} = \frac{45 - V_{\text{ср}}}{1000} \text{ Э}$$

где Э — эквивалент соли.

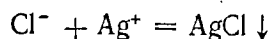
Эквивалентные массы солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaHCO}_3$  соответственно равны 53, 143 и 84 г (проверить расчеты).

Подставить в последнюю формулу указанные значения эквивалентных масс. На анализ была выдана соль, для которой вычисленная масса  $m_{\text{соли}}$  будет равна навеске соли  $g$ , г.

#### РАБОТА 66. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

**Приборы и реактивы.** Мерная колба вместимостью 50 мл. Бюретка вместимостью 10 мл. Пипетка вместимостью 5 мл. Растворы: нитрата серебра (0,1 н., титрованный); хлорида натрия (0,5 н., титрованный); хромата калия (насыщенный).

Концентрацию растворов некоторых солей можно определить, используя реакции обмена, протекающие с образованием осадков малорастворимых веществ в процессе титрования. Например, для количественного определения хлоридов (или бромидов) металлов можно применить реакцию образования осадка галогенида серебра по уравнению:



Раствор галогенида титруют (см. работу № 12) раствором нитрата серебра, концентрация которого известна. Для опре-

деления конца реакции к раствору галогенида добавляют в качестве индикатора каплю насыщенного раствора хромата калия  $K_2CrO_4$ . Хромат калия с нитратом серебра дает малорастворимую соль  $Ag_2CrO_4$  темно-красного цвета. Но растворимость хромата серебра значительно больше, чем хлорида серебра. Поэтому хромат серебра начинает выпадать в осадок только после практически полного осаждения ионов хлора. Внешне это проявляется в начинающемся побурении ранее белого осадка, что и служит признаком конца реакции между хлоридом натрия и нитратом серебра\*.

**Выполнение работы.** Получить у преподавателя в мерную колбочку вместимостью 50 мл некоторое количество раствора хлорида натрия. Довести объем раствора хлорида натрия до метки, прибавляя к нему из промывалки дистиллированную воду. Воду прибавлять отдельными порциями, каждый раз перемешивая раствор круговыми движениями колбы. Последние капли воды добавлять пипеткой до тех пор, пока нижний уровень мениска жидкости не совпадет с меткой на шейке колбы. После этого плотно закрыть колбу пробкой и хорошо перемешать раствор, перевертывая колбу.

Цель работы — определить концентрацию приготовленного раствора и содержание соли в нем.

Бюретку вместимостью 10 мл промыть небольшим объемом титрованного 0,1 н. раствора нитрата серебра. Укрепить бюретку в штативе и через воронку налить в нее тот же раствор нитрата серебра несколько выше нулевого деления. (Кончик бюретки также должен быть заполнен.) Выпуская избыток раствора через нижний конец бюретки, довести уровень жидкости в бюретке до нуля.

В коническую колбочку емкостью 50 мл сухой пипеткой внести 5 мл приготовленного раствора хлорида натрия и налить из промывалки приблизительно такой же объем воды. Туда же добавить одну каплю насыщенного раствора индикатора — хромата калия. Провести ориентировочное титрование. Для этого в колбочку с раствором хлорида натрия добавлять из бюретки небольшими порциями (по 0,5 мл) раствор нитрата серебра. Раствор при этом нужно все время перемешивать круговыми движениями колбочки. Необходимо уловить момент, когда чисто-желтый цвет жидкости с осадком перейдет в буроватый. В этот момент нужно прекратить титрование и определить объем израсходованного раствора нитрата серебра.

Повторить титрование еще три раза, но более точно, добавляя последние порции раствора нитрата серебра по каплям. Перед каждым титрованием колбочку для раствора хлорида натрия необходимо тщательно вымыть и сполоснуть дистиллированной водой, а уровень раствора нитрата серебра довести до нуля.

---

\* Все остатки растворов, содержащие соли серебра, сдавать лаборанту.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции. Данные опыта записать в лабораторный журнал по следующей форме:

№ п/п	Объем раствора хлорида натрия, мл	Индикатор (хромат калия), капли	Объем израсходованного 0,1 н. раствора нитрата серебра, мл
1	5	1	5,42
2	5	1	5,44
3	5	1	5,43
			Среднее 5,43

Из данных последних трех титрований взять среднее значение объема израсходованного раствора нитрата серебра. Зная нормальность последнего и объемы вступивших в реакцию растворов, рассчитать нормальность анализируемого раствора хлорида натрия и содержание соли в нем.

Результаты проверить у преподавателя.

## ГЛАВА 27

### МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Физико-химический анализ основан на изучении зависимости между химическим составом и какими-либо физическими свойствами системы (плотность, вязкость, растворимость, температура плавления, температура кипения и др.) с применением геометрического метода изображения полученных результатов. Найденные опытным путем данные для нескольких состояний системы наносятся в виде точек на диаграмму «состав—свойство», на оси абсцисс которой откладывается состав системы, на оси ординат — свойство. Сплошные линии, проведенные через эти точки, отображают зависимость свойства от состава системы и позволяют устанавливать соотношение любого произвольно взятого состава системы с исследуемым свойством. Плавный ход сплошных линий соответствует постепенному увеличению или уменьшению исследуемого фактора (состава, температуры, давления и т. п.), не влекущему за собой изменения качественного состава системы. Резкие перегибы и пересечения линий указывают на превращения и химические взаимодействия веществ. Анализ линий и геометрических фигур на диаграмме «состав—свойство» позволяет судить о характере химических процессов, протекающих в системе, а также устанавливать состав жидкой и твердой фаз, не прибегая к разделению системы на составные части.

Частным случаем физико-химического анализа является термический анализ, имеющий большое значение для исследования сплавов и их свойств. В нем используют диаграммы «состав — температура плавления», называемые диаграммами плавкости.



**РАБОТА 67. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
КРИСТАЛЛОГИДРАТА СУЛЬФАТА НАТРИЯ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
В БЕЗВОДНУЮ СОЛЬ ПО ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ**

**Приборы и реактивы.** Стакан вместимостью 400 мл. Термометр на 100 °С. Цилиндр. Ареометры (в пределах 1—1,35 г/см<sup>3</sup>). Десятиводный кристаллогидрат сульфата натрия или безводная соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Выполнение работы.** В стакан на 400 мл налить 200 мл дистиллированной воды и добавить небольшими порциями кристаллический сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (или безводную соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) при комнатной температуре, непрерывно перемешивая раствор стеклянной палочкой. Когда получите насыщенный раствор (соль перестанет растворяться и начнет накапливаться на дне стакана), прекратить перемешивание и дать раствору отстояться в течение нескольких секунд. Слить часть отстоявшегося раствора в цилиндр и измерить ареометром его плотность, а термометром температуру. Результаты измерений записать в журнал.

Вылить раствор обратно в стакан, поставить на асбестированную сетку, помещенную на кольцо штатива, и нагреть до температуры выше комнатной на 4—6° при перемешивании раствора. Когда весь осадок в стакане растворится, добавить новые порции соли до получения насыщенного раствора при новой температуре. Снова слить часть отстоявшегося раствора в цилиндр и измерить его плотность и температуру. Аналогичным образом определить плотность насыщенных растворов еще при четырех или пяти значениях температуры не выше 55 °С.

При некоторых температурах в конце работы не только не потребуется добавления новых порций соли, а будет наблюдаться увеличение нерастворенного осадка в стакане. В этом случае перемешать содержимое стакана в течение 5 мин, после чего провести измерение плотности и температуры, как указано выше.

**Запись данных опыта и построение диаграммы.** Полученные экспериментальные данные записать в таблицу:

№ точки	1	2	3	4	5	6	7
Температура, °С $d$ , г/см <sup>3</sup>							

Нанести точки, отображающие плотность растворов  $d$  при каждой исследованной температуре, на диаграмму, на оси абсцисс которой предварительно разметить в определенном масштабе (например, две клетки в тетради соответствуют 10 °С) температуру от нуля до 60 °С через каждые 10°, а на оси ординат — плотность (две клетки соответствуют 0,05 г/см<sup>3</sup>). Обратит внимание, что сначала плотность насыщенных растворов сульфата натрия увеличивается с повышением температуры, а потом начинает уменьшаться. Провести одну линию через точки, показывающие повы-

шение плотности, другую — через точки, отвечающие понижению плотности. Точка пересечения этих линий соответствует превращению кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в безводную соль. Опустив перпендикуляр из точки пересечения на ось абсцисс, найти температуру, при которой происходит это превращение. Найденная вами температура является приближенной, так как работа проводилась в условиях нестабильного равновесия. Сделать оценку точности вашего определения, если известно, что температура превращения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  равна  $32,4^\circ\text{C}$ .

#### **РАБОТА № 68. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВОЙНОЙ ТОЧКИ ГИДРОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ — ДИГИДРОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ ПО РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ**

**Приборы и реактивы.** Стакан вместимостью 250 мл. Оксид кальция. Фосфорная кислота 40%-ная по  $\text{P}_2\text{O}_5$  (пл.  $1,38 \text{ г/см}^3$ ).

Фосфаты кальция широко применяются в сельском хозяйстве в качестве минеральных удобрений. Известны средняя, кислые и основные соли, каждая из которых может быть получена при определенных условиях температуры и состава насыщенного раствора, из которого она кристаллизуется. Выбор технологической схемы их производства может быть научно обоснован исследованием при различных температурах системы  $\text{CaO}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{H}_2\text{O}$  (через эти компоненты можно выразить состав любого фосфата кальция).

В данной работе предлагается определить приближенно в условиях нестабильного равновесия концентрацию  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфорнокислых растворах, выше которой при комнатной температуре устойчив воднорастворимый дигидрофосфат кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ , ниже — нерастворимый в воде гидрофосфат кальция  $\text{CaHPO}_4$ . Искомой концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  будет соответствовать перегиб кривой растворимости  $\text{CaO}$  в растворах фосфорной кислоты. Для обнаружения этого перегиба требуется определить экспериментально шесть точек.

Работу целесообразно проводить коллективно, с таким расчетом, чтобы каждый студент определил одну точку, после чего по всем полученным данным построить диаграмму состояния  $\text{P}_2\text{O}_5—\text{CaO}$  в % (масс.).

**Выполнение работы.** В шести стаканах, взвешенных на технических весах, приготовить шесть растворов \* фосфорной кислоты по 100 г каждого с содержанием 10, 19, 22, 25, 30, 35 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , исходя из 40%-ного (по  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) раствора (пл.  $1,38 \text{ г/см}^3$ ), полученного от лаборанта.

Пример расчета: 10 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  требуется для приготовления 100 г 10%-ного раствора. Столько  $\text{P}_2\text{O}_5$  содержится в 25 г 40%-ного

\* Для ускорения работы растворы могут быть заранее приготовлены лаборантами.

раствора (концентрация меньше в четыре раза). Объем концентрированного раствора следует взять  $25 : 1,38 = 18$  мл. Эти 18 мл нужно прилить при перемешивании стеклянной палочка в стакан с 75 мл дистиллированной воды (для получения 100 г 10%-ного раствора требуется воды  $100 \text{ г} - 25 \text{ г} = 75 \text{ г} \approx 75 \text{ мл}$ ).

Отвесить на техно-химических весах шесть навесок по 5,7 г оксида кальция СаО. Поместить один из стаканов с фосфорной кислотой в сосуд с холодной водой и внести в кислоту СаО одной навески небольшими порциями (осторожно!) при энергичном перемешивании до получения насыщенного (при комнатной температуре) раствора (до заметного на глаз прекращения растворения СаО). Следить за тем, чтобы температура раствора не поднималась выше  $20^\circ\text{C}$ , для чего меняйте холодную воду через некоторые промежутки времени. По достижении насыщения дать раствору отстояться в течение 2—3 мин и слить его с осадка.

После внесения первой порции оксида кальция раствор может помутнеть, но через несколько секунд перемешивания он вновь станет прозрачным. В некоторых стаканах может появиться устойчивое помутнение раствора по достижении насыщения. В этом случае дать постоять 1—2 мин для оседания тяжелого осадка и быстро слейте с него мутный раствор.

Аналогичное растворение оксида кальция провести во всех приготовленных растворах фосфорной кислоты.

Стаканы с осадками нерастворившегося оксида кальция поставить в сушильный шкаф и высушить при  $105\text{--}110^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Вычислить количество СаО в каждом из них. При этом учесть, что осадок в стакане с 10%  $\text{P}_2\text{O}_5$  состоит из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , пересчитать его на СаО. В остальных, более концентрированных растворах фосфорной кислоты считать, что гидратация СаО происходит не будет.

В тех случаях, когда для получения насыщенного раствора была израсходована не вся навеска оксида кальция, взвесить также остаток навески. Подсчитать количество СаО, растворившегося в 100 г каждого раствора, вычитая нерастворившиеся остатки из исходных 5,7 г СаО.

Запись данных опыта и построение диаграммы. По экспериментальным данным для всех растворов составить таблицу наблюдений.

№ точки	Состав раствора		№ точки	Состав раствора	
	% $\text{P}_2\text{O}_5$	% СаО		% $\text{P}_2\text{O}_5$	% СаО
1	10		4	25	
2	19		5	30	
3	22		6	35	

Построить оси координат и отложить на оси абсцисс %  $P_2O_5$  (удобный масштаб — одна клетка в тетради соответствует 5%  $P_2O_5$ ), на оси ординат — % CaO (одна клетка соответствует 0,5% CaO). Отложить на диаграмме полученные шесть точек. Соединить сплошной линией точки, соответствующие концентрациям 10, 19 и 22%  $P_2O_5$ . Вторую линию провести через точки с концентрацией 25, 30 и 35%  $P_2O_5$ . Найти точку пересечения этих кривых, отвечающую двойной точке  $CaHPO_4—Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Опустить перпендикуляр на ось абсцисс и установить, при какой концентрации  $P_2O_5$  происходит это превращение при комнатной температуре.

Известно, что при 25 °С сосуществование указанных солей в равновесном состоянии имеет место при содержании в растворе 24%  $P_2O_5$ .

#### РАБОТА 69. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ СИСТЕМ НАФТАЛИН—ФЕНОЛ

**Приборы и реактивы.** Прибор для определения температуры плавления (широкая пробирка  $d = 2,5—3$  см, закрытая пробкой, в которую вставлены термометр и мешалка). Нафталин. Фенол.\* Смеси нафталина с фенолом в соотношении: 90 : 10; 80 : 20; 70 : 30; 60 : 40; 50 : 50; 40 : 60; 30 : 70; 20 : 80; 10 : 90. Каждая смесь (около 1,2 г) выдается студенту в пробирке.

Для построения диаграммы плавкости желательно определить 11 экспериментальных точек. Поэтому целесообразно проводить работу коллективно. Каждый студент определяет одну точку. Студенты, получившие задания I и II, определяют температуру плавления чистых веществ — нафталина и фенола. Студенты, получившие задание 2—10, определяют температуры плавления и температуры кристаллизации смесей нафталина и фенола с известным соотношением.

**Выполнение работы.** Получить у лаборанта прибор для определения температуры плавления с заранее приготовленной смесью нафталина  $C_{10}H_8$  и фенола  $C_6H_5OH$ , поместить его в стакан с водой, закрепив в лапке штатива так, чтобы он не касался дна стакана. Медленно нагреть воду в стакане до начала плавления смеси в пробирке. Когда начнется плавление, уменьшить пламя горелки, чтобы дальнейшее повышение температуры происходило со скоростью 0,5 градуса в минуту. Осторожно перемешивая мешалкой содержимое пробирки, наблюдать за показаниями термометра (шарик термометра должен находиться в середине расплава). Поднять прибор из стакана с водой и охладить его на воздухе. Записать температуру появления первых кристаллов.

**Запись данных опыта и построение диаграммы плавкости.** Результаты своих наблюдений записать в тетрадь и в общую таблицу на доске:

\* Вместо фенола можно использовать дифениламин.

№ задания	Процентный состав смеси		Температура	
	нафталин	фенол	плавления	кристаллизации
1	100	0		
2	90	10		
3	80	20		
4	70	30		
5	60	40		
6	50	50		
7	40	60		
8	30	70		
9	20	80		
10	10	90		
11	0	100		

По коллективным данным построить (на миллиметровой или клетчатой бумаге) диаграмму плавкости, откладывая на оси абсцисс состав системы, а на оси ординат — температуру плавления. Определить по диаграмме процентный состав эвтектической смеси и температуру ее плавления.

Таблица 1. Атомные номера и относительные атомные массы элементов

Название элемента	Символ	Атомный номер	Атомная масса	Название элемента	Символ	Атомный номер	Атомная масса
Азот	N	7	14,0067±1	Неон	Ne	10	20,179±1
Алюминий	Al	13	26,98154±1	Никель	Ni	28	58,69±1
Аргон	Ar	18	39,948±1	Ниобий	Nb	41	92,9064±1
Барий	Ba	56	137,33±1	Олово	Sn	50	118,710±7
Бериллий	Be	4	9,01218±1	Осмий	Os	76	190,2±1
Бор	B	5	10,811±5	Палладий	Pd	46	106,42±1
Бром	Br	35	79,904±1	Платина	Pt	78	195,08±3
Ванадий	V	23	50,9415±1	Полоний	Po	84	208,9824
Висмут	Bi	83	208,9804±1	Празеодим	Pr	59	140,9077±1
Водород	H	1	1,00794±7	Радий	Ra	88	226,0254
Вольфрам	W	74	183,85±3	Радон	Rn	86	222,0176
Гадолиний	Gd	64	157,25±3	Рений	Re	75	186,207±1
Галлий	Ga	31	69,723±4	Родий	Rh	45	102,9055±1
Гафний	Hf	72	178,49±3	Ртуть	Hg	80	200,59±3
Гелий	He	2	4,002602±2	Рубидий	Rb	37	85,4678±3
Германий	Ge	32	72,59±3	Рутений	Ru	44	101,07±2
Гольмий	Ho	67	164,9304±1	Самарий	Sm	62	150,36±3
Диспрозий	Dy	66	162,50±3	Свинец	Pb	82	207,2±1
Европий	Eu	63	151,96±1	Селен	Se	34	78,96±3
Железо	Fe	26	55,847±3	Сера	S	16	32,066±6
Золото	Au	79	196,9665±1	Серебро	Ag	47	107,8682±3
Индий	In	49	114,82±1	Скандий	Sc	21	44,95591±1
Иод	I	53	126,9045±1	Стронций	Sr	38	87,62±1
Иридий	Ir	77	192,22±3	Сурьма	Sb	51	121,75±3
Иттербий	Yb	70	173,04±3	Таллий	Tl	81	204,383±1
Иттрий	Y	39	88,9059±1	Тантал	Ta	73	180,9479±1
Кадмий	Cd	48	112,41±1	Теллур	Te	52	127,60±3
Калий	K	19	39,0983±1	Тербий	Tb	65	158,9254±1
Кальций	Ca	20	40,078±4	Технеций	Tc	43	97,9072
Кислород	O	8	15,9994±3	Титан	Ti	22	47,88±3
Кобальт	Co	27	58,9332±1	Торий	Th	90	232,0381±1
Кремний	Si	14	28,0855±3	Туллий	Tm	69	168,9342±1
Криптон	Kr	36	83,80±1	Углерод	C	6	12,011±1
Ксенон	Xe	54	131,29±3	Уран	U	92	238,0289±1
Лантан	La	57	138,9055±3	Фосфор	P	15	30,97376±1
Литий	Li	3	6,941±2	Фтор	F	9	18,998403±1
Лютеций	Lu	71	174,967±1	Хлор	Cl	17	35,453±1
Магний	Mg	12	24,305±1	Хром	Cr	24	51,9961±6
Марганец	Mn	25	54,9380±1	Цезий	Cs	55	132,9054±1
Медь	Cu	29	63,546±3	Церий	Ce	58	140,12±1
Молибден	Mo	42	95,94±1	Цинк	Zn	30	65,39±2
Мышьяк	As	33	74,9216±1	Цирконий	Zr	40	91,224±2
Натрий	Na	11	22,98977±1	Эрбий	Er	68	167,26±3
Неодим	Nd	60	144,24±3				

Примечания: 1. В качестве единицы атомной массы принята 1/12 массы атома изотопа углерода <sup>12</sup>C.  
 2. Относительные атомные массы приведены по Международной таблице атомных масс 1983 года (точность указана для последней значащей цифры).

Таблица 2. Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой

Температура, °C	Давление пара, Па · 10 <sup>3</sup> (мм рт. ст.)	Температура, °C	Давление пара, Па · 10 <sup>3</sup> (мм рт. ст.)
0	0,61 (4,58)	19	2,20 (16,48)
5	0,87 (6,54)	20	2,37 (17,53)
10	1,23 (9,20)	21	2,48 (18,65)
15	1,70 (12,79)	22	2,64 (19,82)
16	1,82 (13,63)	23	2,80 (21,09)
17	1,93 (14,53)	24	2,98 (22,37)
18	2,06 (15,47)	25	3,16 (23,75)

Таблица 3. Стандартная энтальпия образования некоторых веществ при 1,01 · 10<sup>5</sup> Па (760 мм рт. ст.), 298 К

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$		Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$	
	кДж/моль	ккал/моль		кДж/моль	ккал/моль
CH <sub>4</sub> (г)	-74,9	-17,9	H <sub>2</sub> O (г)	-241,8	-57,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	+226,8	+54,2	H <sub>2</sub> O (ж)	-285,8	-68,3
CO (г)	-110,5	-26,4	HCl (г)	-91,6	-21,9
CO <sub>2</sub> (г)	-393,3	-94,0	H <sub>2</sub> S (г)	-20,9	-5,0
CaO (к)	-635,5	-151,9	MgO (к)	-601,6	-143,8
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1205,0	-288,0	NH <sub>3</sub> (г)	-46,0	-11,0
Ca (FeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-1665,2	-398,0	NO (г)	+90,3	+21,6
Cu <sub>2</sub> O (к)	-166,5	-39,8	NO <sub>2</sub> (г)	+33,9	+8,1
Cu <sub>2</sub> S (к)	-82,0	-19,6	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	+9,2	+2,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-822,1	-196,5	ZnO (к)	-350,7	-83,9

Таблица 4. Плотность растворов некоторых кислот, щелочей и аммиака при 20 °C (в г/см<sup>3</sup>)

Концентрация, %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
2	1,013	1,011	1,009	1,016	1,023	0,992
4	1,027	1,022	1,019	1,033	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,056	1,049	1,082	1,115	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,953
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
18	1,127	1,106	1,083	1,156	1,213	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926

Концентрация, %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
22	1,158	1,132	1,110	1,196	1,247	0,919
24	1,174	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,240	1,289	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	1,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	
40	1,307	1,251		1,411	1,437	
42	1,324	1,264		1,437	1,458	
44	1,342	1,277		1,460	1,478	
46	1,361	1,290		1,485	1,499	
48	1,380	1,303		1,511	1,519	
50	1,399	1,316		1,538	1,540	
52	1,419	1,328		1,564	1,560	
54	1,439	1,340		1,590	1,580	
56	1,460	1,351		1,616	1,601	
58	1,482	1,362			1,622	
60	1,503	1,373			1,643	
62	1,525	1,384				
64	1,547	1,394				
66	1,571	1,403				
68	1,594	1,412				
70	1,617	1,421				
72	1,640	1,429				
74	1,664	1,437				
76	1,687	1,445				
78	1,710	1,453				
80	1,732	1,460				
82	1,755	1,467				
84	1,776	1,474				
88	1,808	1,486				
90	1,819	1,491				
92	1,830	1,496				
94	1,837	1,500				
98	1,841	1,510				
100	1,838	1,522				

Таблица 5. Растворимость NaCl и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (в г/100 г H<sub>2</sub>O)

Вещество	Температура, °C										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,6	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0	39,8
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4,6	8,1	12,5	18,2	26,0	35,0	45,3	56,2	41,1	83,2	102,0



Таблица 6. Степень диссоциации некоторых кислот, оснований и солей в водных растворах \* (0,1 н.) при 18 °С

Кислоты	Степень диссоциации, %	Основания. Соли	Степень диссоциации, %
HNO <sub>3</sub>	92	KOH	89
HCl	91	NaOH	84
HBr	90	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,3
HI	90		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58	Me+A <sup>-</sup> (KCl)	83
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	36	Me <sub>2</sub> A <sup>2-</sup> (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
SO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	20	или Me <sup>2+</sup> A <sub>2</sub> <sup>-</sup> (BaCl <sub>2</sub> )	75
CH <sub>3</sub> COOH	1,3	Me <sub>3</sub> A <sup>3-</sup> (K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,17	или Me <sup>3+</sup> A <sub>3</sub> <sup>-</sup> (AlCl <sub>3</sub> )	65
H <sub>2</sub> S	0,07	Me <sup>2+</sup> A <sup>2-</sup> (CuSO <sub>4</sub> )	40
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,01		
HCN	0,007		

\* Для сильных электролитов приведены их кажущиеся степени диссоциации. Для многоосновных кислот приведенные значения относятся к первой ступени диссоциации.

Таблица 7. Константы диссоциации воды и некоторых слабых кислот и оснований в водных растворах при 18—25 °С

Соединения	Степень диссоциации	K	Соединения	Степень диссоциации	K
H <sub>2</sub> O		1,8 · 10 <sup>-16</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	I	4,4 · 10 <sup>-7</sup>
HNO <sub>2</sub>		4,6 · 10 <sup>-4</sup>		II	4,7 · 10 <sup>-11</sup>
орто-H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	I	5,3 · 10 <sup>-10</sup>	орто-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	I	7,5 · 10 <sup>-3</sup>
	II	1,8 · 10 <sup>-13</sup>		II	6,3 · 10 <sup>-8</sup>
	III	1,6 · 10 <sup>-14</sup>		III	2,2 · 10 <sup>-12</sup>
тетра-H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	I	≈ 10 <sup>-4</sup>	HClO		3,2 · 10 <sup>-8</sup>
	II	≈ 10 <sup>-9</sup>	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	I	1,8 · 10 <sup>-1</sup>
мета-H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	I	2 · 10 <sup>-10</sup>		II	3,2 · 10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		2,4 · 10 <sup>-12</sup>	HCN		7,9 · 10 <sup>-10</sup>
SO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	I	1,6 · 10 <sup>-2</sup>	CH <sub>3</sub> COOH		1,8 · 10 <sup>-5</sup>
	II	6,3 · 10 <sup>-8</sup>	Al(OH) <sub>3</sub>	III	1,4 · 10 <sup>-11</sup>
H <sub>2</sub> S	I	6 · 10 <sup>-8</sup>	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		1,8 · 10 <sup>-5</sup>
	II	1 · 10 <sup>-14</sup>	Cd(OH) <sub>2</sub>	II	5 · 10 <sup>-3</sup>

Таблица 8. Произведение растворимости малорастворимых веществ при 18—25 °С

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	6 · 10 <sup>-13</sup>	FeS	5 · 10 <sup>-18</sup>
AgCN	7 · 10 <sup>-15</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,3 · 10 <sup>-18</sup>
Ag <sub>2</sub> S	6 · 10 <sup>-50</sup>	MgCO <sub>3</sub>	1,0 · 10 <sup>-5</sup>
AgSCN	1,1 · 10 <sup>-12</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-11</sup>
AgCl	1,8 · 10 <sup>-10</sup>	MgS	2 · 10 <sup>-15</sup>
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,2 · 10 <sup>-12</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-13</sup>

Вещество	ПР	Вещество	ПР
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	4 · 10 <sup>-12</sup>	MnS	2,5 · 10 <sup>-10</sup>
AgI	1,1 · 10 <sup>-16</sup>	NiCO <sub>3</sub>	1,3 · 10 <sup>-7</sup>
BaCO <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>-9</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	10 <sup>-15</sup> ÷ 10 <sup>-18</sup>
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1,1 · 10 <sup>-7</sup>	PbCO <sub>3</sub>	7,5 · 10 <sup>-14</sup>
BaCrO <sub>4</sub>	1,6 · 10 <sup>-12</sup>	PbCl <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-5</sup>
BaSO <sub>4</sub>	1,1 · 10 <sup>-10</sup>	PbCrO <sub>4</sub>	1,8 · 10 <sup>-14</sup>
CaCO <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>-9</sup>	PbI <sub>2</sub>	8 · 10 <sup>-9</sup>
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	2 · 10 <sup>-9</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-16</sup>
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1 · 10 <sup>-5</sup>	PbS	1 · 10 <sup>-27</sup>
CdS	1 · 10 <sup>-29</sup>	PbSO <sub>4</sub>	1,6 · 10 <sup>-8</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-13</sup>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-30</sup>
Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5 · 10 <sup>-22</sup>	SnS	1 · 10 <sup>-26</sup>
Cu <sub>2</sub> S	1 · 10 <sup>-48</sup>	SrCO <sub>3</sub>	1,1 · 10 <sup>-10</sup>
CuS	6 · 10 <sup>-36</sup>	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	5,6 · 10 <sup>-8</sup>
FeCO <sub>3</sub>	2,5 · 10 <sup>-11</sup>	SrSO <sub>4</sub>	3,2 · 10 <sup>-7</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-15</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-17</sup>
Fe(OOH)	3,8 · 10 <sup>-38</sup>	ZnS	1,6 · 10 <sup>-24</sup>

Таблица 9. Области перехода некоторых индикаторов

Название индикатора	Область перехода, единицы pH	Изменение окраски
Тимоловый синий	1,2—2,8	Красная — желтая *
Метилловый оранжевый	3,1—4,4	Красная — оранжево-желтая
Метилловый красный	4,4—6,2	Красная — желтая
Лакмус	5,0—8,0	Красная — синяя
Тимоловый синий	8,0—9,6	Желтая — синяя *
Фенолфталеин	8,2—10,0	Бесцветная — малиновая
Ализарин желтый	10,1—12,1	Желтая — лиловая
Тропеолин 0	11,0—13,0	Желтая — оранжево-коричневая
Индигокармин	12,0—14,0	Голубая — желтая

\* Индикатор тимоловый синий имеет две области перехода. При pH ≤ 1,2 окраска его красная; при повышении pH до 2,8 она переходит в желтую и остается желтой до pH = 8. При дальнейшем увеличении pH окраска раствора переходит в синюю и остается синей при pH > 9,6.

Таблица 10. Степень гидролиза солей (в 0,1 M растворах при 25 °C)

Соль	Степень гидролиза, %	Соль	Степень гидролиза, %
NH <sub>4</sub> Cl	0,007	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,0004
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	0,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	99,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,005
NH <sub>4</sub> HS	7,0	Na <sub>2</sub> S	99,0
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,5	NaHS	0,10
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,13	NaClO	0,18
NaHSO <sub>3</sub>	0,0002	KCN	1,2
CH <sub>3</sub> COONa	0,007	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,5
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	34	Al(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	40,0
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,13	Fe(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	32,0

Таблица 11. Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем

Окисленная форма	Восстановленная форма	Электродный процесс	$\varphi^0$ , В
А з о т			
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2$ (г)	$\text{NO}_3^- + e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,85
$\text{N}_2$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2 + 2e^- + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,74
$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_2^- + 6e^- + 6\text{H}_2\text{O} =$ $= \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 7\text{OH}^-$	-0,15
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}$ (г)	$\text{NO}_3^- + 3e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^- + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^- + \text{NO}_2^-$	+0,01
$\text{N}_2$ (г)	$2\text{NH}_4^+$	$\text{N}_2 + 6e^- + 8\text{H}^+ = 2\text{NH}_4^+$	+0,27
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2$ (г)	$\text{NO}_3^- + e^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^- + 3e^- + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}$ (г)	$\text{NO}_3^- + 3e^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2$	$\text{NO}$ (г)	$\text{HNO}_2 + e^- + \text{H}^+ = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
А л ю м и н и й			
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}$ (к)	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
Б р о м			
$\text{BrO}_3^-$	$\text{Br}_2$ (ж)	$2\text{BrO}_3^- + 10e^- + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
$\text{BrO}_3^-$	$\text{Br}^-$	$\text{BrO}_3^- + 6e^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
$\text{Br}_2$ (ж)	$2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{HBrO}$	$\text{Br}^-$	$\text{HBrO} + 2e^- + \text{H}^+ = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34
$\text{BrO}_2^-$	$\text{Br}^-$	$\text{BrO}_2^- + 6e^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$2\text{BrO}_3^-$	$\text{Br}_2$ (ж)	$2\text{BrO}_3^- + 10e^- + 12\text{H}^+ = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
Б а р и й			
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ba}$ (к)	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
В а н а д и й			
$\text{V}^{2+}$	$\text{V}$ (к)	$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1,17
$\text{V}^{3+}$	$\text{V}^{2+}$	$\text{V}^{3+} + e^- = \text{V}^{2+}$	-0,26
$\text{VO}^{2+}$	$\text{V}^{3+}$	$\text{VO}^{2+} + e^- + 2\text{H}^+ = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,34
$\text{VO}_2^+$	$\text{V}^{2+}$	$\text{VO}_2^+ + 3e^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O} + \text{V}^{2+}$	+0,36
$\text{VO}_2^+$	$\text{V}^{3+}$	$\text{VO}_2^+ + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,66
$\text{VO}_2^+$	$\text{VO}^{2+}$	$\text{VO}_2^+ + e^- + 2\text{H}^+ = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
В и с м у т			
$\text{BiO}_3^-$	$\text{Bi}^{3+}$	$\text{BiO}_3^- + 2e^- + 6\text{H}^+ = \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80
В о д о р о д			
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$2\text{H}^+$	$\text{H}_2$ (г)	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	-0,00
В о л ь ф р а м			
$\text{WO}_4^{2-}$	$\text{W}$ (к)	$\text{WO}_4^{2-} + 6e^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,10
$\text{WO}_4^{2-}$	$\text{W}$ (к)	$\text{WO}_4^{2-} + 6e^- + 8\text{H}^+ = \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,05

Окисленная форма	Восстановительная форма	Электродный процесс	$\varphi^\circ$ , В
Ж е л е з о			
FeOOH	Fe(OH) <sub>2</sub>	FeOOH + e <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O = Fe(OH) <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	-0,56
Fe <sup>2+</sup>	Fe (к)	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Fe	-0,44
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Fe <sup>2+</sup>	+0,77
З о л о т о			
Au <sup>3+</sup>	Au (к)	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Au	+1,50
И о д			
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6e <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O = I <sup>-</sup> + 6OH <sup>-</sup>	+0,25
I <sub>2</sub>	2I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2I <sup>-</sup>	+0,54
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6e <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> = I <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+1,09
2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 10e <sup>-</sup> + 12H <sup>+</sup> = I <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	+1,19
К а д м и й			
Cd <sup>2+</sup>	Cd (к)	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cd	-0,40
К а л и й			
K <sup>+</sup>	K (к)	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = K	-2,92
К а л ь ц и й			
Ca <sup>2+</sup>	Ca (к)	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca	-2,87
К и с л о р о д			
O <sub>2</sub> (г)	2OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + 4e <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O = 4OH <sup>-</sup>	+0,40
O <sub>2</sub> (г)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0,68
O <sub>2</sub> (г)	2H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> (г) + 4e <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> = 2H <sub>2</sub> O	+1,23
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> = 2H <sub>2</sub> O	+1,78
К о б а л ь т			
Co <sup>2+</sup>	Co (к)	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Co	-0,28
CoOOH	Co(OH) <sub>2</sub>	CoOOH + e <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O = Co(OH) <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	+0,17
Co <sup>3+</sup>	Co (к)	Co <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Co	+0,33
Co <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Co <sup>2+</sup>	+1,81
Л и т и й			
Li <sup>+</sup>	Li (к)	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Li	-3,04
М а г н и й			
Mg <sup>2+</sup>	Mg (к)	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mg	-2,36
М а р г а н е ц			
Mn <sup>2+</sup>	Mn (к)	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mn	-1,18
MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MnO <sub>2</sub> (к)	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> = MnO <sub>2</sub> + 4OH <sup>-</sup>	+0,51
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> = MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,56
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>2</sub> (к)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O = MnO <sub>2</sub> + 4OH <sup>-</sup>	+0,60
MnO <sub>2</sub> (к)	Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> = Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,23
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 5e <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> = Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,52
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>2</sub> (к)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> = MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1,69

Окислен- ная форма	Восстанов- ленная форма	Электродный процесс	$\varphi^\circ$ , В
М е д ь			
CuS	Cu	$\text{CuS} + 2e^- = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,71
Cu <sup>2+</sup>	Cu (к)	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,34
М ы ш ь я к			
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$\text{AsO}_4^{3-} + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,67
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	As (к)	$\text{AsO}_4^{3-} + 5e^- + 8\text{H}^+ = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,65
Н а т р и й			
Na <sup>+</sup>	Na (к)	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
Н и к е л ь			
Ni <sup>2+</sup>	Ni (к)	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
NiOOH	Ni(OH) <sub>2</sub>	$\text{NiOOH} + e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0,49
О л о в о			
Sn <sup>2+</sup>	Sn (к)	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Р т у т ь			
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2Hg (ж)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,27
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2Hg (ж)	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	+0,80
Hg <sup>2+</sup>	Hg (ж)	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0,85
2Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
С в и н е ц			
Pb <sup>2+</sup>	Pb (к)	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
PbO <sub>2</sub> (к)	Pb <sup>2+</sup>	$\text{PbO}_2 + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
С е р а			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S (к)	$\text{SO}_3^{2-} + 4e^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0,90
2SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
S (к)	H <sub>2</sub> S (г)	$\text{S} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$	+0,17
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	$\text{SO}_3^{2-} + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> S (г)	$\text{SO}_4^{2-} + 8e^- + 10\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	+0,31
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S (к)	$\text{SO}_4^{2-} + 6e^- + 8\text{H}^+ = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	S (к)	$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4e^- + 4\text{H}^+ = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
С е р е б р о			
AgCl (к)	Ag (к)	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ag (к)	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,37
Ag <sup>+</sup>	Ag (к)	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,80
С т р о н ц и й			
Sr <sup>2+</sup>	Sr (к)	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,89

Окислительная форма	Восстановительная форма	Электродный процесс	$\varphi^\circ$ , В
Т и т а н			
Ti <sup>3+</sup>	Ti (к)	Ti <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Ti	-1,23
TiO <sup>2+</sup>	Ti (к)	TiO <sup>2+</sup> + 4e <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> = Ti + H <sub>2</sub> O	-0,88
TiO <sup>2+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	TiO <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> = Ti <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	+0,10
Ф о с ф о р			
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P (к)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 5e <sup>-</sup> + 5H <sup>+</sup> = P + 4H <sub>2</sub> O	-0,41
Ф т о р			
F <sub>2</sub> (г)	2F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2F <sup>-</sup>	+2,87
Х л о р			
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8e <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O = Cl <sup>-</sup> + 8OH <sup>-</sup>	+0,56
Cl <sub>2</sub> (г)	2Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Cl <sup>-</sup>	+1,36
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 8e <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> = Cl <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,38
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 6e <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> = Cl <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+1,45
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> (г)	2ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 10e <sup>-</sup> + 12H <sup>+</sup> = Cl <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	+1,47
HClO	Cl <sup>-</sup>	HClO + 2e <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> = Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+1,50
Х р о м			
Cr <sup>3+</sup>	Cr (к)	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Cr	-0,74
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	2Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 6e <sup>-</sup> + 14H <sup>+</sup> = 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1,33
Ц и н к			
Zn <sup>2+</sup>	Zn (к)	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Zn	-0,76

Таблица 12. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1 · 10 <sup>-21</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1 · 10 <sup>-37</sup>
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	7 · 10 <sup>-8</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1 · 10 <sup>-44</sup>
[Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	1 · 10 <sup>-13</sup>	[Fe(SCN)] <sup>2+</sup>	1 · 10 <sup>-3</sup>
[CdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	9 · 10 <sup>-3</sup>	[HgBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1 · 10 <sup>-21</sup>
[CdI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	8 · 10 <sup>-7</sup>	[HgCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	8 · 10 <sup>-16</sup>
[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1 · 10 <sup>-17</sup>	[HgI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1 · 10 <sup>-30</sup>
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	8 · 10 <sup>-8</sup>	[Hg(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1 · 10 <sup>-22</sup>
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	8 · 10 <sup>-6</sup>	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	3 · 10 <sup>-16</sup>
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	6 · 10 <sup>-36</sup>	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2 · 10 <sup>-9</sup>
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	2 · 10 <sup>-13</sup>	[Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2 · 10 <sup>-17</sup>
[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	5 · 10 <sup>-28</sup>	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	4 · 10 <sup>-10</sup>

Таблица 13. Растворимость некоторых солей и оснований в воде \*

Анионы	Катионы																			
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	
Cl <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р	р	р	м	—	р	р	р	р
Br <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р	м	р	р	м	—	р	р	р
I <sup>-</sup>	р	р	р	р	—	н	р	р	р	р	р	н	р	р	н	—	н	—	р	р
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—	р	р	р	р	р	р
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—	р	—	р	—	р	р
S <sup>2-</sup>	р	р	р	р	н	н	—	р	р	р	н	н	—	н	н	н	н	н	н	н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	—	—	н	н	н	н	н	н
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	р	р	р	р	р	м	р	м	н	н	р	—	р	р	н	—	р	р	р	р
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	р	р	р	р	—	н	н	н	н	н	н	—	—	—	н	н	н	н	н	н
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	р	р	р	—	—	—	н	н	н	н	н	—	н	—	н	—	н	н	н	н
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	р	р	р	р	н	н	р	м	м	н	н	н	—	—	н	н	н	н	н	н
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	н	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
OH <sup>-</sup>	р	р	р	р	н	—	н	м	м	р	н	—	н	н	н	н	н	н	н	н

\* р — растворимое вещество; м — малорастворимое; н — практически нерастворимое; прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой.

*Зинаида Григорьевна Васильева  
Анна Александровна Грановская  
Александра Александровна Таперова*

**ЛАБОРАТОРНЫЕ  
РАБОТЫ  
ПО ОБЩЕЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

Редактор *В. И. Козлова*  
Художественный редактор *К. К. Федоров*  
Технический редактор *О. В. Тюрина*  
Корректор *Т. С. Васина*

ИБ № 1970

Сдан в наб. 08.07.85. Подп. к печ. 12.12.85.  
Формат бумаги 60×90 1/14. Бумага тип. № 3.  
Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 18.  
Усл. кр.-отт. 18,5. Уч.-изд. л. 19,79. +0,25 форзац.  
Тираж 74 000 экз. Заказ № 225. Цена 1 р. Изд. № 2960.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»  
Ленинградское отделение 191186, г. Ленинград Д-186,  
Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного  
Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга»  
им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государст-  
венном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и  
книжной торговли.  
193144, г. Ленинград, ул. Моисеевко, 10.