

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

«Белорусский государственный педагогический университет
имени Максима Танка»

СИНТЕЗЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Лабораторный практикум

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Минск 2009

Введение

Изучение основных законов химии, а также общих закономерностей поведения химических веществ и протекания химических реакций в курсе общей химии дало вам возможность во всеоружии приступить к изучению специализированных химических дисциплин. Владея теоретическими основами химической науки, вы теперь в состоянии не только объяснять результаты эксперимента, но и предсказывать их на основании известных вам законов. Курс неорганической химии позволяет вам в полной мере использовать полученные ранее знания, умения и навыки при изучении свойств конкретных неорганических веществ.

Лабораторный практикум по неорганической химии поможет вам соединить теорию с практикой и в буквальном смысле «потрогать руками» то, о чем большинство из вас до сих пор знало в основном по учебникам. Во время выполнения каждой из лабораторных работ вам предстоит самостоятельно осуществить синтез какого-либо неорганического вещества, выделить его в чистом виде и экспериментально исследовать его химические свойства. Кроме того, необходимо оформить выполнение работы на стандартном бланке – протоколе, образец которого вы найдете в этом пособии. Таких бланков вам потребуется столько, сколько синтезов вам нужно будет выполнить.

Внимательно ознакомьтесь с материалом разделов 1 и 2 этого пособия. В разделе 1 вы найдете некоторые важные требования по технике безопасности, при несоблюдении которых вы легко можете создать угрозу для здоровья, а иногда и жизни, – как собственной, так и своих однокурсников. В разделе 2 приводится информация по основным операциям, которые вам предстоит выполнять в ходе синтеза, выделения и очистки вещества, а также по видам лабораторной химической посуды, с которой вы будете работать в этом практикуме.

Выполнение каждой из лабораторных работ данного практикума можно условно разделить на несколько этапов. На каждом из этих этапов все требуемые записи и расчеты обязательно вносятся в протокол.

1. Подготовка к синтезу. Этот этап выполняется самостоятельно, обычно во внеучебное время, после того, как преподаватель сообщит студенту задание – название или формулу вещества, которое необходимо получить, а также его массу (обычно 1 – 2,5 г). На этом этапе студенту нужно:

1. Внимательно ознакомиться с прописью (методикой) синтеза заданного вещества, приведенной в данном пособии;
2. Изучить по учебной и справочной литературе физико-химические, токсикологические и другие свойства участвующих в синтезе веществ, продумать меры безопасности;
3. Записать уравнения всех основных и побочных реакций, протекающих в ходе синтеза;
4. Зарисовать используемые в работе приборы (если требуется сборка какой-либо установки);
5. Вычислить по уравнениям реакций массы или объемы всех реагентов и растворителя, необходимые для получения заданной массы целевого продукта (пример такого расчета приводится далее);
6. Продумать и записать последовательность операций, которые нужно будет выполнять в ходе синтеза – своего рода пошаговую инструкцию для проведения работы;
7. Подготовить ответы на «Вопросы для допуска», приведенные в работе. Ссылки на эти вопросы даются в описании синтеза. (Например, фраза: «В сухой тигель **(1)** вносят рассчитанное количество мелко растертого иодида калия **(2)**...» – означает, что вопросы для допуска под номерами **(1)** и **(2)** относятся к соответствующим моментам и операциям синтеза.) Рекомендуется также заранее проработать материал, необходимый при

работе над разделом «Вопросы и задания для обсуждения», хотя для получения допуска обязательное знание этого материала не требуется.

Получение допуска к работе. Этот этап выполняется, как правило, в самом начале лабораторного занятия. Преподаватель проверяет предъявленный студентом протокол с уравнениями реакций, расчетами и т.д., а также беседует с ним по вопросам для допуска, с целью выяснить, готов ли студент к выполнению работы. Допустив студента к работе, преподаватель ставит свою подпись в протоколе на отведенном для этого месте.

Выполнение работы. Студент проводит синтез, выделение и, при необходимости, очистку заданного вещества, определяет его выход по отношению к теоретическому, а также исследует свойства. При этом он заносит в протокол все наблюдения в ходе работы, особенно в случае, если по тем или иным причинам допущено отклонение от процедуры, описанной в прописи. Особенно внимательно следует фиксировать внешние признаки реакций и другие наблюдаемые явления при исследовании свойств полученного вещества, так как зачастую только тщательное отслеживание всех протекающих изменений и их вдумчивый анализ дают возможность правильно написать уравнение протекающей реакции.

Подготовка к защите и окончательная сдача синтеза. На этом этапе студент предъявляет синтезированное вещество и полностью оформленный протокол, указав в нем выход полученного соединения, а также записав уравнения реакций, протекавших при исследовании свойств. В ходе защиты преподаватель проверяет протокол, а также опрашивает студента по теоретическому материалу, относящемуся к теме синтеза. При этом задаваемые вопросы и предлагаемые задания могут выбираться из списка «Вопросы и задания для обсуждения», но не ограничиваются им, поскольку цель опроса – проверка и закрепление знаний по соответствующему разделу курса неорганической химии, а не только по данной работе. Только после того, как студент ответит на все поставленные вопросы, а преподаватель

поставит свою подпись в нижней части протокола, работа считается завершенной, и студент может получать задание для следующего синтеза.

Авторы от души надеются, что, выполняя синтезы неорганических соединений, описанные в этом практикуме, вы не только закрепите теоретические знания и приобретете ценные экспериментальные навыки, но и получите эстетическое и интеллектуальное удовольствие от самостоятельного получения чистых химических веществ, наблюдения за их свойствами и творческого решения проблем, возникающих в ходе экспериментов.

Успешной вам работы!

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

1. Основные требования техники безопасности и правила работы

1.1. Общие принципы и рекомендации

Пребывание в лаборатории в верхней одежде (куртки, пальто, плащи и т.д.) недопустимо ни при каких обстоятельствах. Для работы в химической лаборатории каждому студенту нужно иметь халат, лучше из натуральной, вискозной или полиэфирной ткани (но не капрона, так как эта ткань очень быстро пропускает жидкость, практически ее не впитывая, и, кроме того, легко плавится при случайном контакте с нагревательными приборами или пламенем). Длинные волосы необходимо убирать под шапочку или собирать в компактную прическу, исключая возможность контакта с реактивами или открытым пламенем.

Все сумки, пакеты и т.д. следует до конца занятия складывать в специально отведенный для этого шкаф, а на лабораторном столе оставлять только самое необходимое: письменные принадлежности, калькулятор, учебные пособия, бланки протоколов, несколько листов бумаги для черновиков.

Кратко рассмотрим основные виды опасностей и травм, возможных в химической лаборатории, а также способы их предотвращения и устранения последствий.

Поражения электрическим током. Могут иметь место при случайном контакте с оголенными проводами под напряжением, а также при использовании электроприборов с нарушенным заземлением и плохо изолированным корпусом. Если такое случилось, то самым первым действием должно быть отключение электропитания источника тока. Если это по тем или иным причинам невозможно, тогда нужно, обмотав руку сухой тканью, как можно быстрее оттащить пораженного от источника тока. После этого необходимо оказать первую помощь и обратиться к врачу.

Термические ожоги. Могут возникнуть при контакте с горячей поверхностью электронагревательных приборов (электроплитка, внутренняя

поверхность сушильного шкафа), а также с горячим водяным паром или открытым пламенем. Очень часто ожог может возникнуть от воздействия струи горячего пара при снятии фарфоровой чашки с нагретой водяной бани. Чтобы избежать этого, рекомендуется в этом случае пользоваться тигельными щипцами. Если ожог все же имел место, то при кратковременном воздействии нужно на несколько минут поместить пораженное место под холодную воду (при сильных ожогах, 2 степени и выше, делать этого не рекомендуется), а затем наложить сухую чистую повязку.

Химические ожоги. В лаборатории неорганического синтеза наиболее вероятны ожоги кислотами и щелочами, а также бромом. При воздействии брома пораженное место нужно промыть спиртом или раствором тиосульфата натрия, который всегда следует держать наготове при работе с этим галогеном. При попадании на кожу кислот или щелочей вначале необходимо промыть место попадания большим количеством проточной воды, а затем обработать в случае кислоты раствором гидрокарбоната натрия, а в случае щелочи – раствором борной или уксусной кислоты. (Те же меры принимаются и в случае поражения глаз кислотами или щелочами, с той разницей, что используется борная, но ни в коем случае не уксусная кислота.) После этого с пораженным участком кожи поступают так же, как и при термическом ожоге. В случае, если кислота или щелочь попали в глаза, следует затем обязательно обратиться к врачу, даже если кажется, что последствия полностью устранены.

Отравления. Могут возникнуть при попадании токсичных веществ в организм через рот, при воздействии на кожу или слизистые оболочки, а также при вдыхании. Для их предотвращения следует свести к минимуму любой непосредственный контакт с веществами, используемыми в работе, при их взвешивании, выделении, очистке и т.д. пользоваться для взятия только шпателями или пинцетом; рекомендуется также надевать резиновые перчатки. Наибольшую опасность представляют отравления летучими

ядовитыми веществами, такими, как оксиды азота, сероводород, хлороводород, галогены. Если в лаборатории возникла утечка этих веществ, студентам нужно срочно покинуть лабораторное помещение. Если имеются симптомы отравления (головокружение, неприятные ощущения в органах дыхания, удушье), необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух, а затем, после ослабления или исчезновения симптомов, обратиться к врачу.

1.2. Некоторые правила работы с веществами

Вопросы, относящиеся к безопасности, следует продумать до начала выполнения лабораторной работы. Полезная наводящая информация содержится в разделе «Меры предосторожности», который находится в начале описания каждого синтеза. По учебной и справочной литературе, примерный список которой приведен в конце этого пособия, нужно изучить свойства веществ, с которыми придется иметь дело в ходе работы. При этом надо обращать внимание не только на исходные вещества и продукты реакции, но и на промежуточно образующиеся соединения, а также возможные побочные продукты. Необходимо учитывать такие особенности веществ, как взрыво- и пожароопасность, раздражающее и едкое действие, токсичность.

При работе с веществами нужно руководствоваться следующими правилами:

1. Любые действия с ядовитыми, имеющими сильный и/или неприятный запах веществами (аммиак, сероводородная вода, бром и т. д.), а также с концентрированными растворами кислот проводятся только в вытяжном шкафу.
2. Опыты с легковоспламеняющимися веществами выполняются вдали от огня.
3. Нюхать вещества или растворы следует, не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары или газы легким движением руки. **Сильные яды нюхать нельзя!**

4. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, нужно осторожно вливать небольшими порциями кислоту в воду, а не наоборот; желательно работать в резиновых перчатках.
5. При сливании растворов нельзя наклоняться над сосудом, чтобы брызги не попадали на лицо или одежду.
6. При работе с твердыми щелочами (дробление крупных кусков, приготовление смесей для сплавления и т. д.) надо обязательно надевать защитные очки. Брать щелочь только щипцами, пинцетом или шпателем. Растворять щелочи следует путем постепенного прибавления их к заранее рассчитанному объему воды.
7. Принимать и хранить пищу в лаборатории категорически запрещено!

Если в ходе синтеза используются растворы веществ с заданной массовой долей, то их всегда необходимо готовить в нужном количестве самостоятельно, из твердых реактивов или концентрированных кислот, предварительно произведя расчет. Использование готовых растворов, хранящихся в лаборатории, для проведения синтеза запрещено (даже если указанная на этикетке концентрация или массовая доля совпадает с заданной в прописи), так как нет никакой гарантии, что реальное содержание вещества в растворе за время его хранения не изменилось. Готовые растворы можно применять только для испытания свойств полученного вещества.

Небольшие (до 25 см³) объемы растворов с заданной массовой долей растворенного вещества готовят путем прибавления рассчитанной массы твердого вещества или концентрированной кислоты (по каплям) к соответствующему объему воды. Удобнее всего эту операцию выполнять, поместив химический стакан с водой на платформу электронных весов. Если требуется большее количество раствора, то его готовят в избытке путем разбавления кислоты в мерной колбе объемом 50 см³ (или более), отмеряют нужный объем, а неизрасходованный остаток сдают лаборанту.

Прежде чем взвесить или отмерить хранящийся в лаборатории реактив, следует обратить внимание на его внешний вид: однородность, соответствие

цвета и агрегатного состояния справочным данным, отсутствие посторонних запахов. При возникновении сомнений в качестве реактива нужно немедленно обратиться к преподавателю. Для предотвращения нежелательных побочных процессов, снижающих качество реактивов, следует закрывать емкости с химическими веществами сразу же после отбора навески.

2. Оборудование и основные операции, используемые для проведения синтеза и разделения веществ

2.1. Общие замечания

По назначению и способам использования химическая посуда условно делится на несколько категорий, которые дальше мы будем обозначать буквенными сокращениями. **Толстостенную (Т)** и **мерную (М)** посуду *нельзя* нагревать ни на открытом огне, ни на закрытом источнике тепла (электроплитке, водяной бане, в микроволновой печи) или использовать для нагревания в ней чего бы то ни было. Кроме того, в такой посуде не проводят химические реакции. Единственный допустимый способ нагрева для этих двух видов посуды – помещение в неразогретый сушильный шкаф и постепенное повышение температуры до 100°C. На то есть свои причины: толстостенная посуда может лопнуть при быстром нагреве из-за неравномерного теплового расширения, а у мерной посуды быстрый нагрев может вызвать деформацию и изменение объема, после чего использовать ее для измерения будет нельзя. **Тонкостенную (Тк)** посуду нагревать можно (*в том случае, если она одновременно не является мерной!*), однако способ нагревания зависит от формы дна и материала, из которого изготовлена посуда. Обычно действует простое правило: **тонкостенную круглодонную (Тк, К)** посуду можно нагревать как на открытом огне, так и на закрытом источнике тепла, а **тонкостенную плоскодонную (Тк, П)** – только на закрытом.

Работая при пониженном давлении, следует помнить, что для таких работ нужно использовать либо **толстостенную** (фильтры Шотта, воронки Бюхнера, колбы Бунзена), либо **круглодонную** (круглодонные колбы, колбы Вюрца) химическую посуду, так как тонкостенную плоскодонную колбу, внутри которой создано значительное разрежение, может раздавить атмосферным давлением.

2.2. Глоссарий химической посуды и оборудования

Здесь описываются в основном те виды посуды, которые используются при синтезе неорганических веществ и сопутствующих операциях. Не обсуждаются некоторые разновидности лабораторного оборудования и посуды, знакомые студентам по школьному курсу химии и курсу общей химии (1 семестр).

2.2.1. Посуда для измерения объемов

(См. иллюстрации на рис. 2.1)

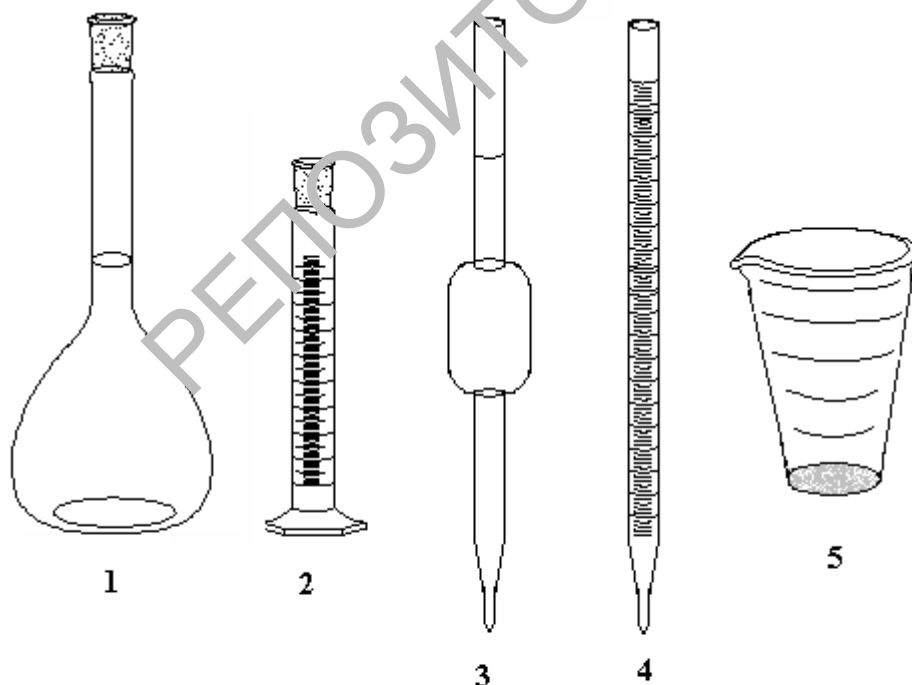


Рис. 2.1. Мерная посуда:

1 - мерная колба, 2 - мерный цилиндр, 3 - пипетка Мора, 4 - пипетка градуированная, 5 - мензурка.

Мерная колба (М, Тк, П) служит для приготовления растворов точной концентрации и представляет собой плоскодонную колбу с длинным и узким горлом, на котором нанесена тонкая черта – граница, до которой надо наливать жидкость (напомним, что отсчет ведется по *нижнему* краю поверхности жидкости). Цифры на колбе показывают объем жидкости, на который она рассчитана (выпускаются колбы объемом от 25 до 2000 см³). Мерные колбы являются одним из самых точных видов мерной посуды, пригодным для аналитических работ.

Пипетка (М) служит для точного отбора объемов жидкости. Бывают они двух типов – пипетки Мора и градуированные. Пипетки Мора представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посередине и указанием объема пипетки. Нижний конец пипетки («носик») слегка оттянут и имеет внутренний диаметр 1 мм. На верхнем конце пипетки, выше расширения, имеется метка. Жидкость набирают до уровня несколько выше метки, используя для этого резиновую грушу. Затем, закрыв верхнее отверстие пипетки *указательным* пальцем, доводят уровень жидкости до метки, после чего переносят в другой сосуд и дают раствору вытечь, прижимая носик к стенке (но *не выдувая* из него остаток жидкости!). С помощью градуированных пипеток можно отбирать различные объемы жидкости. Шкала на таких пипетках может либо идти до самого конца (пипетки «на вытекание»), либо заканчиваться несколько выше носика. Работая с градуированной пипеткой, нужно обращать внимание на то, к какому из этих двух видов она принадлежит, иначе грубые ошибки при отмеривании неизбежны!

Мерные цилиндры (М, Т/Тк, П) представляют собой тонко- или толстостенные стеклянные сосуды, которые для большей устойчивости имеют широкое основание (дно) или устанавливаются в пластмассовую подставку. Снаружи на стенки цилиндров нанесены деления, указывающие объем (в см³). Мерные цилиндры имеют меньшую точность, чем мерные колбы, и их предпочтительно использовать там, где особая точность не

требуется – например, при отмеривании нужного объема реагента или растворителя для синтеза.

Мензурки (Т, П) представляют собой сосуды конической формы с делениями на стенке. Точность измерения объема с помощью мензурок очень низка и, строго говоря, их нельзя относить к мерной посуде в полном смысле этого слова.

2.2.2. Посуда и оборудование для подготовки веществ к синтезу и проведения химических реакций

(См. иллюстрации на рис. 2.2)

Фарфоровая ступка с пестиком (Т, П) применяется для измельчения твердых веществ. Перед работой ступка должна быть тщательно вымыта и высушена. Вещество насыпают не более чем на $1/3$ ее объема, измельчение проводят круговыми движениями, плотно прижимая пестик к стенкам ступки, при этом последнюю ставят на стол, а не держат в руках. *Растирать в одной ступке вещества, способные бурно реагировать друг с другом (например, окислитель и восстановитель) ни в коем случае нельзя!*

Пробирка (Тк, К) используется при проведении опытов с небольшим количеством реактивов. В этом практикуме пробирки применяются в основном для качественных реакций при испытании свойств вещества. Суммарный объем добавленных в пробирку реактивов не должен превышать четверти объема пробирки. Кроме того, существуют калиброванные (мерные) пробирки, по назначению практически ничем не отличающиеся от мерных цилиндров.

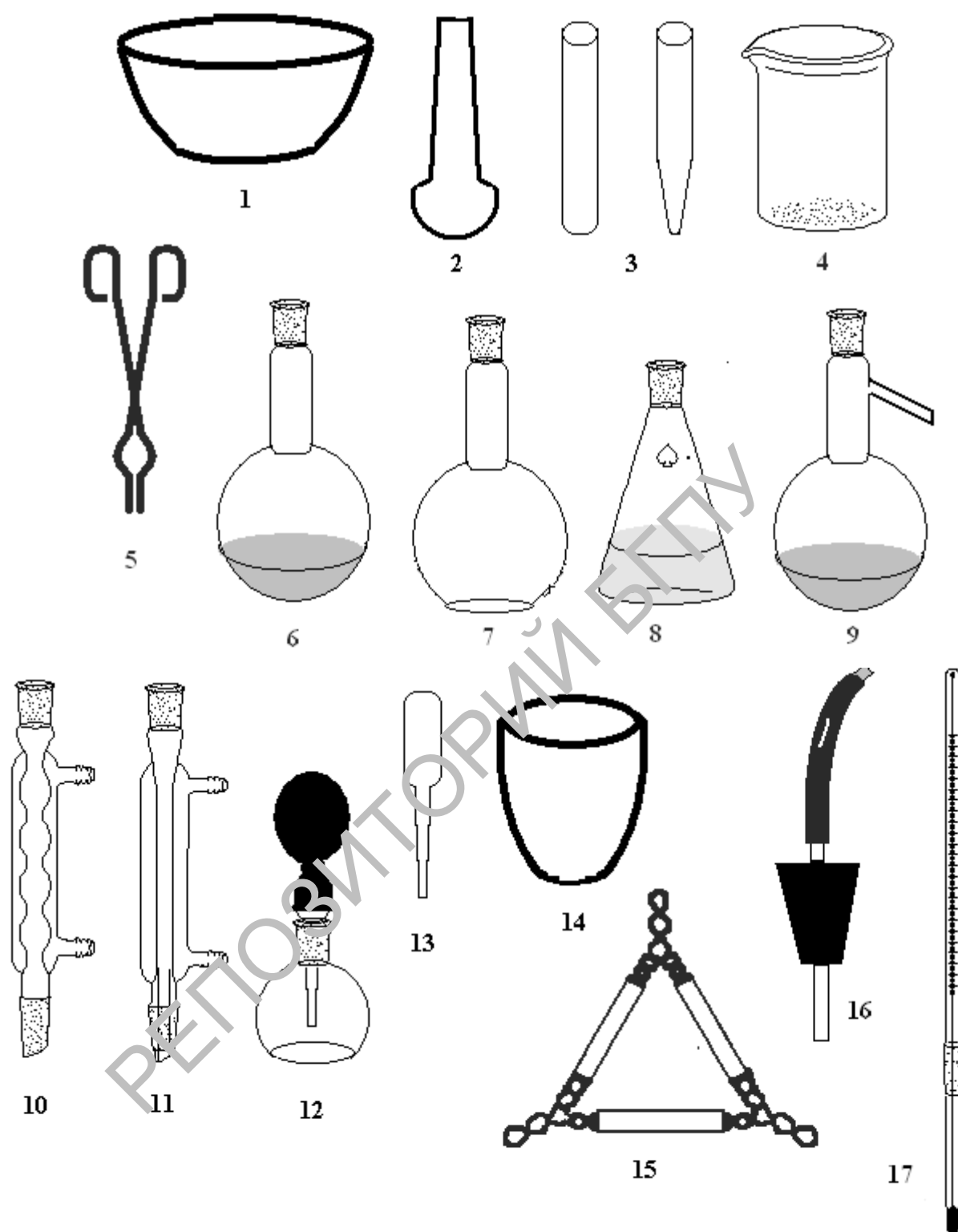


Рис. 2.2 Посуда и оборудование для подготовки веществ к синтезу и проведения химических реакций

1 – фарфоровая ступка, 2 - пестик, 3 – пробирки, 4 – химический стакан, 5 – тигельные щипцы, 6 – круглодонная колба, 7 – плоскодонная колба, 8 – коническая колба, 9 – колба Вюрца, 10 – обратный холодильник, 11 – холодильник Либиха (прямой), 12 – капельница, 13 – пипетка Пастера, 14 – тигель, 15 – фарфоровый треугольник, 16 -клапан Бунзена, 17 - термометр

Химический стакан (Тк, П) может иметь различные размеры. Стаканы бывают с носиком и без, простые и калиброванные. Они используются обычно для приготовления растворов с заданной массовой долей растворенного вещества (когда большая точность не требуется) либо для химических реакций, допускающих проведение в открытом сосуде. Несмотря на то, что на химических стаканах иногда наносят деления, указывающие объем жидкости, такие стаканы не относятся к мерной посуде ввиду низкой точности.

Круглодонная колба (Тк, К) – наиболее универсальный сосуд для проведения химических реакций, обычно применяющийся в тех случаях, когда требуется продолжительное нагревание реакционной смеси. Часто используется в сочетании с обратным холодильником. При кипячении жидкости в колбу обязательно нужно добавлять «центры кипения», или «кипелки» – 2-3 кусочка пористой керамики или фарфора, чтобы кипение было равномерным и без толчков.

Плоскодонная и коническая колба, или колба Эрленмейера (Тк, П) применяются для проведения в них химических реакций, как правило, при комнатной температуре или при небольшом нагревании. Они более удобны, чем химические стаканы, в тех случаях, когда требуется предотвратить или ограничить контакт с атмосферой.

Колба Вюрца (Тк, К) – круглодонная колба с отводной трубкой под углом 60-80°. Ее используют для получения газов или для отгонки жидкостей при атмосферном давлении. Вместо нее для тех же целей можно применять обычную круглодонную колбу в сочетании с насадкой Вюрца.

Обратный холодильник (Тк) – полая стеклянная трубка с двойными стенками и отверстиями ввода и вывода для пропускания проточной воды в пространстве между стенками («водяную рубашку») и отвода. Отличается от **холодильника Либиха** тем, что внутренняя поверхность у него имеет сферические расширения или сделана в виде змеевика. Он используется в сочетании с круглодонной колбой, когда необходимо провести реакцию при

температуре кипения реакционной смеси, но без отгонки жидкости. При работе обратный холодильник заполняется проточной водой, для чего к входу и выходу подсоединяют резиновые шланги, входной шланг подключают к водопроводному крану, а выходной опускают в сливную раковину. *Плотно закрывать верхнее отверстие обратного холодильника при нагревании нельзя, иначе в системе повысится давление и произойдет взрыв!*

Капельница (Тк) используется для введения реактивов (обычно индикаторов или концентрированных кислот) небольшими порциями по каплям. Для той же цели может применяться **пипетка Пастера** – эластичная емкость из полипропилена, позволяющая отобрать небольшое количество жидкого реактива и по каплям добавить его к веществу или раствору.

Фарфоровый тигель (Тк, П) используется для прокаливания веществ при высоких температурах (вплоть до 800–1000°C) на открытом пламени, в сушильном шкафу или в муфельной печи. Это единственный вид плоскодонной посуды, допускающий сильное нагревание.

Тигельные щипцы необходимы для работы с тиглями и другой фарфоровой посудой, нагретой до высокой температуры. *Использовать щипцы для взятия стеклянной посуды ни в коем случае нельзя, так как это может привести к ее поломке!*

Термометр – прибор, предназначенный для измерения температуры. В неорганическом синтезе термометром можно измерять либо температуру самой реакционной смеси, либо окружающей ее системы (например, водяной бани). И в том, и в другом случае термометр следует закреплять в лапке штатива, предварительно обернув его резиной (*лапку сильно не зажимать!*). Если в системе осуществляется перемешивание при помощи механической мешалки, то перед ее включением необходимо убедиться, что ротор мешалки не задевает при вращении термометр. *Нельзя перемешивать реакционную смесь термометром, поскольку он может разбиться!*

Фарфоровый треугольник применяется как подставка для тигля при его нагревании на открытом пламени.

2.2.3. Посуда для выделения и очистки веществ

(См. иллюстрации на рис. 2.3)

Химические воронки (Тк) служат для фильтрования и переливания жидкостей. Для проведения фильтрования в воронку помещают складчатый фильтр – круглый лист фильтровальной бумаги, сложенный «гармошкой» так, чтобы его площадь поверхности соприкосновения с жидкостью была максимальной. Часто такое фильтрование проводят с горячим раствором, в этом случае воронку непосредственно перед выполнением операции нужно разогреть в сушильном шкафу.

Капельная и делительная воронка (Т) предназначены соответственно для введения в реакционную среду жидких реактивов небольшими порциями или для разделения несмешивающихся жидкостей. При их сушке в сушильном шкафу (как и в случае любой другой посуды с краном) необходимо вынимать кран и смывать органическим растворителем следы смазки с поверхности, которая с ним соприкасалась.

Бюкс (Тк) предназначен для взвешивания, а иногда и хранения жидких и твердых веществ. Несмотря на то, что бюксы относятся к тонкостенной посуде, нагревать их не рекомендуется.

Холодильник Либиха, или **прямой холодильник** (Тк) используется при перегонке жидкостей, как правило, в сочетании с колбой Вюрца, для охлаждения и конденсации паров, образующихся при перегонке. Сконденсированные пары попадают в приемник через алонж.

Алонж (Тк) применяется при перегонке для соединения холодильника с сосудом-приемником, роль которого играет колба или, реже, химический стакан.

Кристаллизатор (Т, П) предназначен для получения кристаллов веществ из насыщенных растворов. Для этой цели кристаллизатор заполняют

охлаждающей смесью (обычно льдом или его смесью с различными солями) используются для собирания газов над водой.

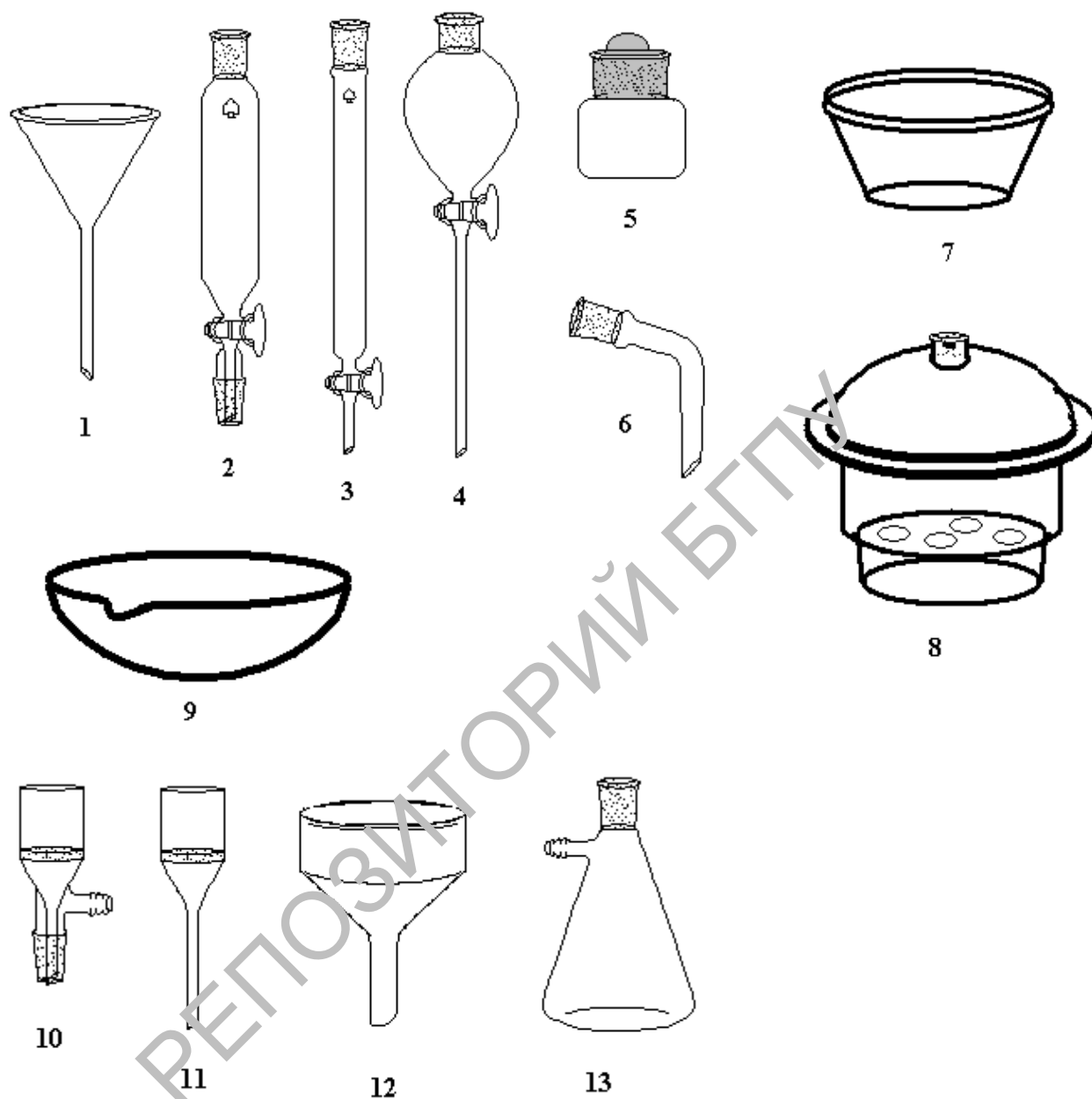


Рис. 2.3. Посуда для выделения и очистки веществ

1 – химическая воронка, 2, 3 – делительные воронки, 4 – капельная воронка, 5 – бюкс, 6 – алонж, 7 – кристаллизатор, 8 – эксикатор, 9 – фарфоровая чашка, 10, 11 – фильтры Шотта, 12 – воронка Бюхнера, 13 – колба Бунзена

Эксикатор (Т) применяют для хранения и высушивания веществ, легко поглощающих влагу из воздуха. Нижнюю часть эксикатора заполняют водопоглощающим веществом (прокаленный хлорид кальция, концентрированная серная кислота, оксид фосфора (V) и др.). Над поглотителями на фарфоровом вкладыше помещают бюксы или тигли с веществами, подлежащими осушению.

Фарфоровая чашка (Тк, К) используется для упаривания и выпаривания растворов, в том числе и на открытом пламени. Измельчать в ней твердые вещества, как в ступке, недопустимо, так как ее стенки слишком тонкие и чаще всего трескаются при большом усилии.

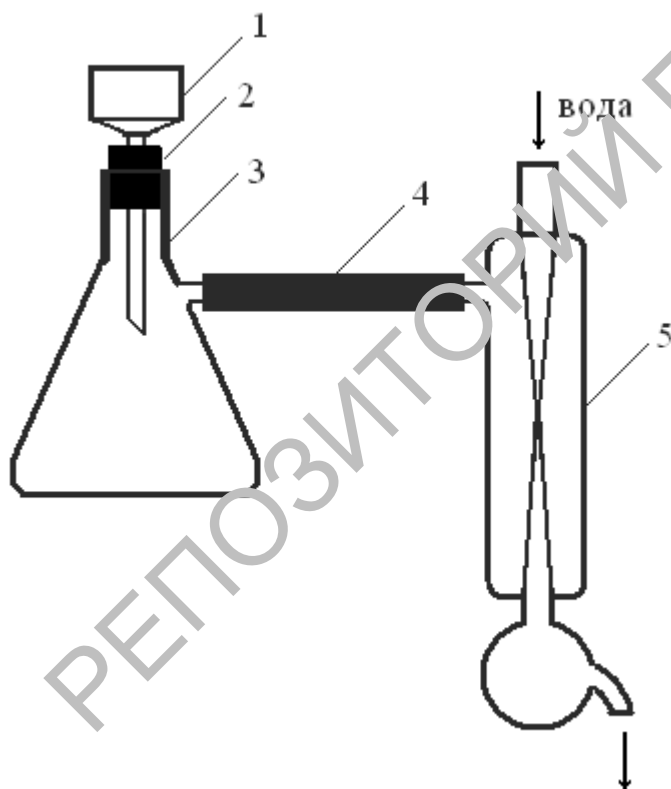


Рис. 2.4. Прибор для фильтрации при пониженном давлении.

1 – воронка Бюхнера или фильтр Шотта, 2 – резиновая пробка, 3 – колба Бунзена, 4 – соединительный резиновый шланг, 5 – водоструйный насос.

Воронка Бюхнера (Т) представляет собой фарфоровую воронку с широкими отверстиями, предназначенную для фильтрации растворов при пониженном давлении. При фильтрации на ее дно помещается кружок

фильтровальной бумаги размером чуть меньше внутреннего диаметра воронки, но полностью закрывающий все отверстия в дне.

Фильтр Шотта (Т), или **стеклянный фильтр**, предназначен для тех же целей, что и воронка Бюхнера. Фильтрация производится через пористую стеклянную пластинку, которая может иметь различный диаметр пор, обозначающийся (в порядке увеличения) маркировкой 16, 40, 100 и 160. Обычно на дно фильтра Шотта при фильтровании дополнительно помещают кружок фильтровальной бумаги для более легкого отделения осадка от фильтра. Фильтры Шотта нельзя сушить при температуре более 90–100°C, так как они могут треснуть в месте соединения фильтрующей пластинки с воронкой из-за неравномерного теплового расширения.

Колба Бунзена (Т, П) предназначена для фильтрования в нее жидкости под пониженным давлением с использованием воронки Бюхнера или фильтра Шотта (см. рис. 2.4). К боковому отводу колбы Бунзена присоединяется шланг водоструйного насоса, при открытии крана в колбе возникает разрежение, ускоряющее процесс фильтрования. Чтобы прекратить фильтрование, не следует сразу выключать водоструйный насос, так как при этом воду может перебросить в колбу. Необходимо сначала осторожно отсоединить шланг от системы или снять воронку (фильтр Шотта), а уже затем закрыть кран насоса.

Клапан Бунзена – устройство, служащее для предохранения реакционной смеси от излишнего контакта с газами атмосферы, обычно кислородом или углекислым газом. Представляет собой пробку с вставленной в нее стеклянной трубкой, к которой присоединен отрезок резиновой трубки, закрытый с другого конца. На резиновой трубке имеется небольшой продольный разрез, который позволяет газам, образующимся при реакции, свободно выходить в атмосферу, в то же время значительно замедляя диффузию атмосферных газов внутрь реакционного сосуда (колбы, пробирки и т.д.).

2.3. Некоторые методы и приемы работы

2.3.1. Промывка осадка методом декантации

В неорганическом синтезе часто возникает необходимость промывки вещества, выпавшего в осадок, чтобы освободить его от растворимых примесей. При этом можно использовать фильтрование, но для тяжелых, плотных кристаллических осадков часто применяется другой метод – декантация. Суть его в том, что к осадку приливают порцию дистиллированной воды, тщательно перемешивают и дают отстояться, а затем жидкость над осадком аккуратно сливают, стараясь не потерять часть осадка вместе с ней. Операцию многократно повторяют до тех пор, пока в жидкости над осадком не будут отсутствовать растворенные примеси. Критерием при этом служит качественная реакция на один из примесных ионов. Например, если проводилось осаждение сульфата бария действием серной кислоты на хлорид бария, то в растворе над осадком будут присутствовать хлорид-ионы и избыток сульфат-ионов. Поэтому необходимо после каждой промывки проверять слитую жидкость на предмет наличия в ней тех или других ионов, пока качественная реакция не будет давать отрицательный результат.

2.3.2. Центрифугирование

Если осадок очень мелкокристаллический или имеет аморфную структуру (как, к примеру, большинство нерастворимых гидроксидов), его целесообразно отделять от раствора центрифугированием. Для этого раствор вместе с осадком переливают в центрифужную пробирку, смывая остатки вещества со стенок сосуда дистиллированной водой. Если полностью жидкость в одну пробирку не помещается, используют две или более пробирки, равномерно размещая их по окружности центрифуги. Если пробирка одна, то для равновесия вторую пробирку заполняют водой до того же уровня и помещают в центрифугу напротив первой. *(Это обязательно нужно сделать, так как при неравномерной загрузке центрифуги очень*

вероятна ее поломка или даже несчастный случай!) Затем центрифугу закрывают и включают на 1-2 минуты на скорости 2000 – 3000 об/мин. (Центрифугу включает ТОЛЬКО преподаватель или лаборант!) После этого жидкость над осадком сливают, а к осадку прибавляют дистиллированную воду того же объема, хорошо перемешивают и вновь проводят центрифугирование. Эти операции повторяют до тех пор, пока в жидкости над осадком не перестанут обнаруживаться посторонние ионы. Например, при осаждении какого-либо гидроксида действием щелочи следует каждый раз выполнять пробу на гидроксид-ионы с помощью индикаторной бумаги и продолжать центрифугирование до нейтральной реакции (обычно для этого требуется 3-4 промывки).

2.3.3. Перекристаллизация

Одним из основных методов очистки веществ в неорганическом синтезе является метод перекристаллизации. Он основан на зависимости растворимости веществ от температуры. При близких значениях растворимости основного вещества и примесей перекристаллизацией в один этап можно очищать лишь соединения, содержащие относительно небольшое количество примесей. Общая схема процесса для неорганических солей и других растворимых ионных соединений заключается в следующем:

Проведя предварительный расчет, при повышенной температуре (обычно около 90 – 100°C) готовят водный раствор вещества, который будет насыщенным при 60—70°C. Не допуская охлаждения раствора, фильтруют его через складчатый фильтр для удаления механических примесей (*горячее фильтрование*). Охлаждают до более низкой температуры (комнатной или ниже). Иногда после этого прибавляют реагент для высаливания (снижения растворимости путем добавления общего иона) или органический растворитель, в котором растворимость данной соли низка.

Выделившиеся кристаллы вещества выдерживают некоторое время при пониженной температуре для полного отделения и отфильтровывают при

пониженном давлении на воронке Бюхнера или с использованием фильтра Шотта. Промывают осадок на фильтре, используя для этого небольшое количество чистой ледяной воды или смесь ледяной воды с органическим растворителем, а затем чистый органический растворитель, обычно этанол. Высушивают полученные кристаллы подходящим методом, взвешивают и определяют выход в %.

Расчет проводится исходя из справочных данных по растворимости вещества. При этом надо иметь в виду, что растворимость в справочниках приводится в г на 100 г *растворителя* (а не раствора!). Обычно для расчета используют данные по растворимости при 60–70 °С, а воду для перекристаллизации нагревают до 90 – 100 °С, чтобы остывание раствора, неизбежное при горячем фильтровании, не привело к кристаллизации вещества на воронке.

Для горячего фильтрования небольших количеств раствора используется воронка с обрезанным носиком. Ее предварительно разогревают в сушильном шкафу, вкладывают складчатый фильтр, предварительно изготовленный из фильтровальной бумаги, и *быстро* проводят операцию фильтрования. Профильтрованный раствор (*фильтрат*) закрывают листом бумаги, чашкой Петри или часовым стеклом.

Охлаждение фильтрата проводится в кристаллизаторе, заполненном ледяной водой или смесью льда с солью. Если после остывания раствора кристаллы не выделяются, кристаллизацию ускоряют трением стеклянной палочки о стенки сосуда или добавлением *затравки* – маленького кристаллика очищаемого вещества, служащего центром кристаллизации.

Выпавшие кристаллы вместе с раствором (который называется *маточным*) переносят на фильтр как можно полнее при помощи стеклянной палочки и включают водоструйный насос. Фильтрование проводят до прекращения образования капель раствора на носике фильтра (или воронки Бюхнера), затем водоструйный насос отсоединяют и к осадку на фильтре

приливают охлажденную смесь для промывания (обычно для этих целей используется смесь воды со спиртом или ацетоном, содержащая 20—80% органического растворителя по объему), после чего вновь подключают насос. Промывка водно-органической смесью необходима для того, чтобы удалить следы маточного раствора, обогащенного примесями. Заключительную промывку для лучшего удаления остаточной влаги и более быстрой сушки проводят чистым органическим растворителем.

Способ сушки вещества зависит от его природы. Термически устойчивые вещества можно сушить в сушильном шкафу; менее стойкие – на воздухе при комнатной температуре либо в эксикаторе над водоотнимающим средством, при нормальном или пониженном давлении; самые неустойчивые, в частности, многие кристаллогидраты, – сжимая их между листами фильтровальной бумаги.

Пример проведения расчета: необходимо очистить **10,0 г** вещества, растворимость которого составляет **7,0 г** на 100 г воды при 0°C и **25,0 г** на 100 г воды при 70°C. Необходимое количество воды для приготовления насыщенного при 70°C раствора составляет:

На 25,0 г требуется 100 г воды

На 10,0 г требуется x г воды, откуда $x = 40,0$ г.

При охлаждении до 0°C в растворе останется:

7,0 г – при использовании 100 г воды;

y г – при использовании 40,0 г воды, откуда $y = 2,80$ г

Теоретический выход (ТВ) вещества составляет $10,0 - 2,80 = 7,20$ г.

Если реально было выделено z г, то практический выход составляет:

$$(z/\text{ТВ}) \cdot 100\% = (z/7,20) \cdot 100\%.$$

При расчете с участием кристаллогидратов необходимо иметь в виду, что все данные в справочниках приводятся в расчете на безводную соль и

что массу кристаллизационной воды необходимо учитывать при подсчете массы растворителя!

Пример 1. Очистка нитрата калия

Реактивы: нитрат калия, загрязненный нерастворимыми примесями и солями магния, вода дистиллированная, спирт этиловый или ацетон, карбонат натрия (10% раствор).

Оборудование: стакан химический на 50мл (2 шт.), пипетка, фильтровальная бумага, воронка для горячего фильтрования, стеклянная палочка, кристаллизатор с ледяной водой, воронка Гюйера, стеклянный фильтр.

Цель работы: Очистка нитрата калия от нерастворимых и растворимых примесей, определение выхода продукта.

Данные по растворимости нитрата калия, г/100 г воды:

T, °C	0	10	20	25	30	40	60	80	100
Растворимость	13,1	21,2	31,6	37,9	46,0	63,9	110,1	168,8	243,6

Получите у преподавателя задание (массу очищаемого вещества) и рассчитайте необходимое количество воды и теоретический выход продукта, приняв, что приготавливается раствор, насыщенный при 60°C, а охлаждение проводится до 0°C. Покажите расчет преподавателю.

Приготовьте раствор загрязненной соли в соответствующем количестве кипящей дистиллированной воды и проведите горячее фильтрование. Фильтрат охладите, выпавший осадок промойте 10 мл охлажденной смеси этанол-вода или ацетон-вода (1:1), а затем чистого этанола или ацетона. Полученные кристаллы высушите на воздухе и проведите тест на полноту очистки от солей магния, для чего в пробирке растворите 0,1 г полученного продукта в 1 мл дистиллированной воды и добавьте 1 мл 10% раствора

карбоната натрия (**опыт делается в присутствии преподавателя!**). Отсутствие помутнения указывает на чистоту продукта. Рассчитайте выход вещества в % от теоретического.

Заполните таблицу:

Очищаемое вещество	m загрязн. образца, г	V воды, мл	m очищенного образца, г		Выход, %
			теоретическая	практическая	

Пример 2. Очистка гидрокарбоната натрия с осаждением органическим растворителем

Не всегда перекристаллизацию удастся провести путем приготовления раствора вещества при повышенной температуре. Один из способов перекристаллизации неустойчивых к нагреванию солей, заключается в том, что насыщенный водный раствор готовят при комнатной или чуть более высокой температуре, а затем охлаждают до 0°C и осаждают растворенное вещество добавлением органического растворителя.

Реактивы: гидрокарбонат натрия, вода дистиллированная, спирт этиловый или ацетон.

Оборудование: стакан химический на 50мл (2 шт.), пипетка, фильтровальная бумага, воронка для горячего фильтрования, стеклянная палочка, капельная воронка, кристаллизатор с ледяной водой, аппарат Киппа, заряженный мрамором и соляной кислотой, воронка Бюхнера, стеклянный фильтр.

Цель работы: Очистка гидрокарбоната натрия от нерастворимых и растворимых примесей, определение выхода продукта.

Данные по растворимости гидрокарбоната натрия, г/100 г воды:

T, °C	0	10	20	25	30	40	60	80	100
Растворимость	6,9	8,2	9,6	10,4	11,1	12,7	110,1	168,8	243,6

Получите у преподавателя задание (массу очищаемого вещества) и рассчитайте необходимое количество воды, приняв, что приготавливается раствор, насыщенный при 20°C. Запишите уравнение реакции, которая может произойти с гидрокарбонатом натрия при повышенной температуре. Покажите расчет и уравнение реакции преподавателю.

Приготовьте раствор, профильтруйте его и по каплям, при постоянном перемешивании палочкой, добавьте из капельной воронки или из пипетки (по каплям) 10 мл органического растворителя. Смесь охладите в кристаллизаторе с ледяной водой до прекращения выделения осадка. Выпавший осадок отфильтруйте на стеклянном фильтре, промойте 10 мл охлажденной смеси этанол-вода или ацетон-вода (1:1), а затем чистого этанола или ацетона. Полученные кристаллы высушите на воздухе.

Заполните таблицу (выход рассчитайте в % к исходной массе вещества).

Очищаемое вещество	m загрязн. образца, г	V воды, мл	m очищ. образца, г	Выход, %

3. Методики синтезов

3.1. Водород и его соединения

Водород H_2

Меры предосторожности. При опытах с водородом нельзя поджигать водород, выходящий из прибора, не убедившись предварительно в его чистоте, иначе внутри прибора может произойти взрыв и разорвать его.

Методика синтеза. Для получения небольших количеств газов используют одну из пробирок, изображенных на рис. 3.1. В пробирку помещают 1-2 кусочка цинка и приливают на $1/3$ пробирки разбавленную соляную или серную кислоту (или 1-2 кусочка алюминия и концентрированный раствор гидроксида натрия соответственно) (1), сразу же плотно закрывают пробкой и помещают в штатив для пробирок.

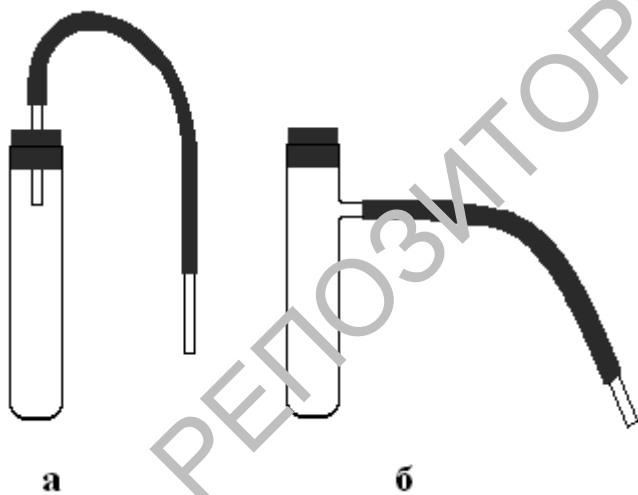


Рис. 3.1

Приборы для получения газа:

а – пробирка и пробка с газоотводной трубкой

б – пробирка с отводным отверстием, газоотводной трубкой и пробкой.

Если выделение газа происходит медленно, пробирку можно слегка подогреть.

Перед тем, как собирать выделяющийся газ, необходимо убедиться, что выходящий через трубку водород не содержит примеси воздуха. Для этого газоотводную трубку помещают в перевернутую вверх дном пробирку, через

полминуты пробирку снимают и, не переворачивая, подносят к пламени спиртовки. Если в пробирку поступил чистый водород, он загорается спокойно (при загорании слышен слабый звук). При наличии в водороде примеси воздуха происходит небольшой взрыв, сопровождающийся резким лающим звуком. В этом случае испытание газа на чистоту следует повторить, взяв чистую пробирку.

Убедившись, что из прибора идет чистый водород, приступают к исследованию его свойств.

Исследование свойств полученного вещества.

1. Чистый водород (не содержащий примесей воздуха) зажигают у выходного отверстия газоотводной трубки и держат над пламенем водорода сухую пробирку. Что наблюдается? Какое вещество образуется в результате горения водорода?

2. Переливание водорода. Наполните мерный цилиндр (или пробирку) водородом методом вытеснения воздуха **(2)**. Затем медленно переливайте водород в другой цилиндр (или пробирку), несколько меньшего размера, перевернутый вверх дном. Поднося осторожно к огню поочередно оба цилиндра, установите в каком из них больше водорода **(3)**.

3. Взрыв гремучего газа. Небольшой цилиндр (или пробирку на которой карандашом по стеклу нанесены деления) наполните доверху водой и, закрыв стеклянной пластинкой, опрокиньте в кристаллизатор с водой. Наполните цилиндр на $\frac{1}{3}$ кислородом и на $\frac{2}{3}$ водородом (из пробирки с газоотводной трубкой) методом вытеснения воды. Закрыв предварительно отверстие цилиндра под водой стеклянной пластинкой или фольгой, вынимают цилиндр из кристаллизатора, держа его вверх дном, оборачивают полотенцем и, открыв отверстие, осторожно подносят его к пламени спиртовки.

3. Восстановление перманганата калия атомным водородом (в момент выделения). В разбавленный раствор серной кислоты добавьте несколько капель раствора перманганата калия и налейте смесь в две пробирки. В одну

из них поместите кусочек цинка, в другую - пропускайте водород из прибора, изображенного на рис. 3.1. Сравните скорость изменения цвета раствора в пробирках. Объясните разницу в скорости изменения цвета (4).

5. Восстановление водородом оксида меди (II). В сухую пробирку поместите немного оксида меди (II) и закрепите пробирку в лапке штатива в слегка наклонном положении с несколько приподнятым дном. Водород, идущий из прибора (рис. 3.1), проверьте на чистоту, как описано выше. Убедившись в чистоте водорода, газоотводную трубку от пробирки, в которой получают водород, поместите в пробирку с оксидом меди и пропускайте водород над оксидом меди (II) сначала при комнатной температуре, а затем подогревая пробирку с оксидом меди (II) в пламени спиртовки.

Когда весь оксид меди (II) прореагирует, (5) прекратите нагревание и дайте содержимому пробирки охладиться в токе водорода (6).

Вопросы для допуска

(1) Запишите уравнения соответствующих реакций, расставьте коэффициенты.

(2) Вычислите относительную плотность водорода по воздуху. Каким образом следует держать пробирку, предназначенную для сбора водорода – вверх или вниз отверстием?

(3) По какому признаку можно судить о том, в какой пробирке содержится больше водорода?

(4) Составьте уравнение реакции восстановления перманганата калия атомарным водородом:



и расставьте коэффициенты методом полуреакций (методом ионно-электронного баланса).

(5) По каким признакам можно судить о начале протекания реакции? Об ее окончании?

- (6) Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнение реакции.

Вопросы и задания для обсуждения

1. Почему температура пламени гремучего газа выше, чем температура пламени водорода, горящего на воздухе?
2. Привести примеры, показывающие отличие химической активности молекулярного и атомного водорода.
3. Сколько граммов воды получится при взрыве 6 дм^3 гремучего газа (при н. у.)?
4. Какой газ и какая его масса не полностью пойдут в реакцию при взрыве смеси, состоящей из $0,36 \text{ г}$ водорода и $3,26 \text{ г}$ кислорода?
5. Сколько граммов цинка надо взять, чтобы при взаимодействии с серной кислотой получить $5,5 \text{ дм}^3$ водорода (при н. у.)?
6. Сколько дм^3 водорода (при н. у.) потребуется для восстановления 20 г оксида меди (II)?
7. Сколько дм^3 водорода выделится при разложении водой $5,5 \text{ г}$ гидрида кальция при температуре 17°C и давлении $101,3 \text{ кПа}$?
8. Какая масса гидрида кальция должна прореагировать с водой, чтобы выделившимся водородом восстановить 20 г оксида меди (II)?

3.2. Соединения p-элементов VII группы

Иод I_2

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют йод, концентрированная серная кислота и какие меры предосторожности необходимы при работе с этими веществами?*

Методика синтеза. В сухой тигель (1) вносят рассчитанное количество мелко растертого иодида калия (2), равное ему по массе количество оксида марганца (IV) и около $4\div 5$ капель концентрированной серной кислоты (3). Тигель ставят на плитку, накрывают небольшой круглодонной колбой,

заполненной смесью льда и воды (4). Нагревают тигель в течение 4÷5 мин, пока не прекратится выделение паров йода, затем добавляют еще несколько капель кислоты. Эта операция повторяется до тех пор, пока после очередного добавления кислоты пары йода не появятся. В таком случае нагревание прекращают, дают тиглю охладиться, а кристаллы йода шпателем собирают в предварительно взвешенный бюкс (5) и сушат до постоянной массы в эксикаторе.

Исследование свойств полученного вещества.

1. Проведите качественную реакцию на йод (6).

2. Определите растворимость йода в различных растворителях: воде, растворе иодида калия, этаноле, и в хлороформе (или в четыреххлористом углероде) (7, 8).

3. Окисление йода хлором. В 3 каплях воды растворите маленький кристалл йода. Прибавьте 4÷5 капель органического растворителя. Затем постепенно при взбалтывании прибавляйте по каплям свежую хлорную воду до обесцвечивания раствора (9).

3. Свойства йодной воды.

К 2÷3 см³ йодной воды прилейте раствор щёлочи до исчезновения окраски. Полученный раствор подкислите серной кислотой. Отметьте наблюдаемый эффект. Напишите уравнения происходящих реакций.

Вопросы для допуска.

(1) Почему для синтеза используется сухой тигель?

(2) Какая посуда требуется для растирания соли? С какой целью проводится измельчение?

(3) Какое вещество в данной реакции является окислителем?

(4) Для чего это нужно?

(5) Почему йод требуется хранить в бюксе (сосуде с плотно притертой крышкой)? Зачем бюкс предварительно взвешивают?

- (6) Какой реактив используется для обнаружения йода?
- (7) Сравните растворимость йода в воде и в органических растворителях и объясните различие.
- (8) Объясните изменение растворимости йода в присутствии иодида калия.
- (9) Объясните, что произошло. Напишите уравнение реакции окисления йода хлорной водой, уравнийте ионно-электронным методом.

Вопросы и задания для обсуждения

1. Чем объясняется способность йода переходить из твердого состояния непосредственно в газообразное?
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия галогенов с водой и с растворами щелочей на холоде и при нагревании.
3. Объясните изменение агрегатного состояния простых веществ, образованных элементами-галогенами.
4. Каким образом получают йод в промышленности. Запишите уравнения соответствующих реакций.
5. Назовите основные сферы применения хлора, брома, йода.
6. Какова биологическая роль йода?
7. Сравните окислительные свойства галогенов. Ответ подтвердите примерами соответствующих реакций.
8. Сравните восстановительные свойства галогенид-ионов. Ответ сопроводите примерами химических реакций.
9. В водном растворе происходит реакция

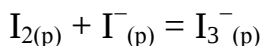
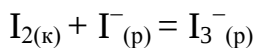


В газовом состоянии веществ реакция протекает в противоположном направлении:



Как объяснить это явление?

10. Вычислите константы равновесия при 25°C процессов



используя следующие данные: растворимость кристаллического иода в чистой воде составляет 0,0013 моль/дм³, в 0,10 М растворе нитрата натрия – 0,0013 моль/дм³, в 0,10 М растворе иодида калия – 0,0514 моль/дм³.

Хлороводородная кислота HCl

Меры предосторожности: *какую опасность для человека представляют концентрированная серная кислота? хлороводород? Какие меры нужно предпринимать при попадании на кожу серной кислоты? При вдыхании хлороводорода?*

Методика синтеза. Синтез рассчитан на использование 15÷20 г поваренной соли.

Вычисляют объем концентрированной серной кислоты ($w(H_2SO_4) = 98\%$, $\rho \approx 1,835 \text{ г/см}^3$) **(1)**, необходимый для проведения реакции с учетом того, что при слабом нагревании реакционной смеси образуется преимущественно кислая соль, а кислоту требуется взять с 30%-м избытком по отношению к количеству, рассчитанному по уравнению реакции.

Синтез проводят в приборе, изображенном на рис. 3.2. Для этого в колбу 1, закрепленную на штативе, помещают заданную массу хлорида натрия (поваренной соли), концентрированную серную кислоту вливают в капельную воронку 2 (при этом проследите за тем, чтобы кран был закрыт), подсоединяют предохранительную склянку 12 **(2)** и стакан 10 (емкостью 400 см³) с 50 см³ дистиллированной воды. Необходимо следить, чтобы воронка 9 была погружена в жидкость на глубину 0,5 см **(3)**. Стакан с водой охлаждают в смеси льда и воды **(4)**.

Из капельной воронки по каплям **(5)** приливают серную кислоту к поваренной соли. Если реакция взаимодействия соли и кислоты замедляется, колбу с реакционной смесью можно слегка подогреть.

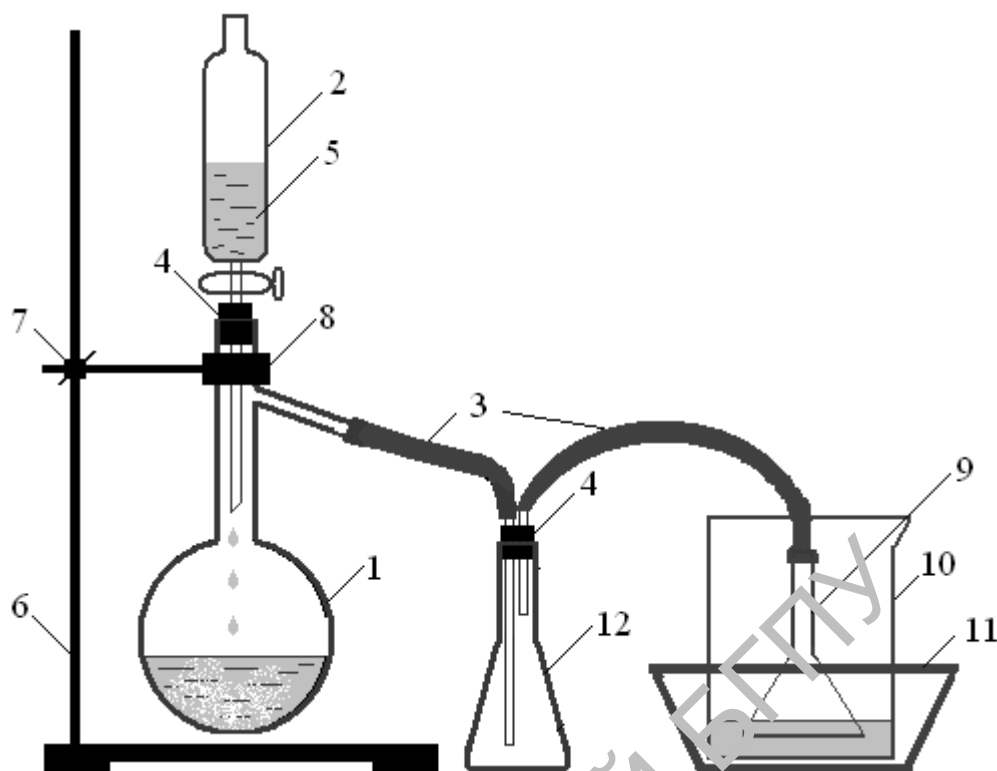


Рис. 3.2. Прибор для получения хлороводорода.

1 – колба Вюрца, 2 – капельная воронка, 3 – соединительные трубки, 4 – резиновые пробки, 5 – серная кислота, 6 – штатив, 7 – муфта, 8 – лапка, 9 – воронка, 10 – стакан с водой, 11 – кристаллизатор со смесью льда и воды, 12 – предохранительная колба или склянка.

По окончании реакции измеряют объем **(6)** полученного раствора и его плотность **(7)** и по справочнику определяют массовую долю HCl или его молярную концентрацию. Если содержание HCl в полученном растворе составляет более $0,3 \text{ моль/дм}^3$, часть раствора следует разбавить до достижения концентрации $0,1 \div 0,3 \text{ М}$ **(8, 9)** и протитровать разбавленный раствор $0,1 \text{ М}$ раствором гидроксида натрия **(10)**. Основываясь на результатах титрования, вычисляют массу хлороводорода, полученную в ходе синтеза и выход хлороводорода (%).

Исследование свойств полученного вещества

1. Докажите наличие в растворе хлороводорода а) катионов водорода; б) хлорид-ионов.

2. Докажите, что водный раствор хлороводорода проявляет свойства, характерные для кислот: испытайте его отношение к

- магнию
- меди
- оксиду кальция
- гидроксиду кальция
- карбонату кальция.

3. Испытайте отношение раствора хлороводорода к перманганату калия.

Вопросы для допуска

(1) Можно ли для получения хлороводорода использовать разбавленный раствор серной кислоты; раствор поваренной соли? Почему?

(2) Каково назначение предохранительной склянки? Какими примесями может быть загрязнена полученный раствор, если ее не использовать? При помощи каких качественных реакций можно удостовериться в наличии или отсутствии этих примесей?

(3) Почему при поглощении хлороводорода водой газоотводную трубку нельзя погружать в воду? Для чего используется воронка?

(4) Для чего требуется охлаждение?

(5) Почему серную кислоту требуется приливать к соли именно по каплям?

(6) Какой мерной посудой следует воспользоваться в данном случае?

(7) Каким образом в лаборатории можно измерить плотность раствора?

(8) Почему рекомендуется разбавить раствор перед титрованием таким образом, чтобы концентрация хлороводорода в конечном растворе была примерно равна концентрации щелочи в стандартном растворе?

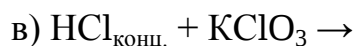
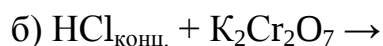
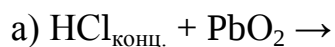
(9) Опишите процедуру разбавления раствора? Какую мерную посуду требуется в данном случае использовать?

(10) Обоснуйте выбор индикатора для титрования. Каким должно быть изменение окраски выбранного индикатора в точке стехиометричности?

Вопросы для обсуждения

1. Можно ли применять для осушения Cl_2 и HCl концентрированную H_2SO_4 и твердый NaOH ?

2. Допишите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:



Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите возможности получения хлора при стандартных условиях в этих реакциях.

3. Напишите уравнение реакции диспропорционирования хлора в воде в молекулярной и ионной форме. Как влияет на равновесие гидролиза добавление к хлорной воде: а) раствора кислоты; б) раствора щелочи; в) раствора хлорида натрия?

4. Какой объем Cl_2 (при н.у.) образуется при взаимодействии 100 см^3 36%-ой ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) соляной кислоты с 50 г KMnO_4 ?

5. Для нейтрализации 20 см^3 раствора, содержащего одновременно кислоты HCl и HBr , потребовалось 5 см^3 0,4 М раствора щелочи, а при действии на тот же объем раствора соли серебра выпало 0,3315 г осадка. Определите молярную концентрацию кислот в растворе.

6. Газ, выделившийся при нагревании NaCl с концентрированной H_2SO_4 , прореагировал с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Какую массу нужно взять $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NaCl , чтобы выделившегося газа хватило для взаимодействия с 5,6 г железа?

3.3. Соединения p-элементов VI группы

Кислород O₂.

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с кислородом? со спиртовкой? С бертолетовой солью надо обращаться осторожно, так как в присутствии малейших примесей горючих веществ (бумаги, угля и т. д.) она при трении или нагревании может дать сильный взрыв. Следует также иметь в виду, что MnO₂ иногда бывает загрязнен органическими веществами, для удаления их MnO₂ предварительно прокаливают.*

Методика синтеза. (1) Взвешивают 5 г перманганата калия и вносят в сухую пробирку. При отсутствии перманганата можно использовать смесь, состоящую из 5 г KClO₃ и 2 г предварительно прокаленного и охлажденного порошка MnO₂ (вещества смешивают в фарфоровой чашке стеклянной палочкой). Пробирку с содержимым взвешивают (масса а), в пробирку ближе к отверстию помещают рыхлый комочек ваты, закрывают пробкой с газоотводной трубкой.

Образующийся в ходе разложения соли кислород собирают методом вытеснения воды (2). Для этого цилиндр (банку, колбу), предназначенный для собирания газа, предварительно заполняют водой, затем закрывают стеклянной пластинкой или пробкой, опускают вниз отверстием в стеклянную ванну, в которую налита вода, и открывают под водой отверстие цилиндра.

Рассыпают или перманганат калия (либо смесь бертолетовой соли и диоксида марганца) равномерно по всей пробирке, закрепляют пробирку под наклоном в лапке штатива, затем осторожно нагревают пробирку по всей ее длине. Убедившись в том, что из газоотводной трубки выделяется кислород (3), подводят конец ее под цилиндр с водой. Затем нагревают, перемещая спиртовку от отверстия к дну пробирки, при этом требуется следить за тем, чтобы стекло не расплавилось. Кислород собирают в цилиндр (банку),

оставив в нем немного воды, вынимают газоотводную трубку из воды и только тогда прекращают нагревание (4). Закрывают сосуд с собранным газом под водой стеклянной пластинкой или пробкой, вынимают из воды и ставят на стол.

Таким же образом собирают кислород еще в один цилиндр (или банку). Нагревают пробирку до полного разложения перманганата калия (или KClO_3) и прекращения выделения газа. По окончании опыта сначала вынимают газоотводную трубку из воды и лишь затем отставляют спиртовку. Сосуды с кислородом сохраняют для исследования его свойств.

Пробирке с продуктами разложения дают охладиться до комнатной температуры, после чего взвешивают (масса b). Разность ($a - b$) дает массу выделившегося кислорода. Вычислите выход кислорода в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного соединения

1) В железную ложечку положите небольшой кусочек серы, зажгите его в пламени спиртовки и внесите в сосуд с кислородом, постепенно опуская ложечку. Сравните интенсивность горения серы в воздухе и кислороде. После сжигания влейте в сосуд немного воды, закройте сосуд и хорошо взболтайте, чтобы растворить продукт горения серы в воде. Измерьте pH полученного раствора индикаторной бумагой.

2) Проведите такой же опыт, взяв вместо серы немного красного фосфора.

3) В сосуд с кислородом внесите предварительно зажженную ленту магния, держа ее железными щипцами (*не смотрите долго на горящий магний: это вредно для глаз!*). По окончании реакции влейте в сосуд воду и, закрыв сосуд, взболтайте его содержимое, измерьте pH раствора индикаторной бумагой (5).

4) На дно сосуда предварительно насыпьте немного песка. На конце тонкой стальной проволоки, прикрепленной к лучинке, укрепите маленький

кусочек угля. Раскалите уголь в пламени спиртовки и затем внесите в сосуд с кислородом. Отметьте, как горит железо в кислороде (6).

5) Возьмите сухую пробирку и на 1/5 часть заполните ее KNO_3 . Укрепите ее в штативе вертикально над металлической подставкой и нагревайте до расплавления соли (7). Когда из расплавленной массы начнут выделяться пузырьки газа, накалите в пламени спиртовки кусочек угля, держа его щипцами, и бросьте в пробирку, нагревание прекратите. Наблюдайте (*осторожно!*), как происходит горение угля в выделяющемся кислороде.

6) Обменной реакцией получите в пробирке осадок гидроксида марганца (II) (8). Обратите внимание на его цвет. Медленно пропускайте в полученную суспензию ток кислорода до изменения цвета осадка (9). Составьте уравнение реакции. В чем состоит разница между процессами горения и медленного окисления?

Вопросы для допуска

(1) Как получают кислород в промышленности и в лаборатории? Запишите уравнения соответствующих реакций. Чем можно заменить бертолетову соль или перманганат калия в случае их отсутствия в лаборатории?

(2) Вычислите плотность кислорода по воздуху, сделайте вывод о том, можно ли собрать чистый кислород методом вытеснения воздуха?

(3) Как это сделать?

(4) Что может произойти в случае, если сначала прекратить нагревание до того, как убрать газоотводную трубку?

(5) К какому классу соединений относятся продукты горения серы, фосфора и магния в кислороде? Что образуется при взаимодействии этих веществ с водой? Напишите соответствующие уравнения реакций.

(6) Напишите уравнение этой реакции, учитывая, что образуется Fe_3O_4 . Вычислите, в каком интервале температур термодинамически выгодно самопроизвольное протекание этой реакции.

(7) Составьте уравнение реакции разложения нитрата калия.

(8) Какие вещества можно использовать для получения гидроксида марганца? Запишите уравнение реакции.

(9) Составьте уравнение реакции. В чем состоит разница между процессами горения и медленного окисления?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Напишите электронную формулу атома кислорода.
2. Используя метод молекулярных орбиталей, составьте энергетическую диаграмму молекулы кислорода. Чем объясняется парамагнетизм кислорода?
3. Используя метод молекулярных орбиталей, проанализируйте изменения длины связи и энергии связи в ряду частиц: O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} .
4. Сравните физические свойства кислорода и озона. Чем объясняются большие значения температур кипения и плавления озона в сравнении с кислородом?
5. Сравните химические свойства кислорода и озона. Ответ подтвердите уравнениями реакций.
6. Какие вещества называются оксидами? Как их классифицируют?
7. Каким образом получают оксиды? Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие наиболее общие способы получения оксидов.
8. Запишите уравнения реакций, характерных для солеобразующих оксидов.
9. Как получают гидраты оксидов? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
10. Какими химическими свойствами обладают оксиды и гидроксиды металлов и неметаллов? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

11. Сравните строение молекул, физические и химические свойства (кисотно-основные и окислительно-восстановительные) воды и пероксида водорода.

12. Приведите уравнения реакций, характеризующие химические свойства пероксидов металлов.

13. Какие еще бинарные соединения образует кислород, кроме оксидов и пероксидов? Приведите реакции их получения.

Октагидрат пероксида бария $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют вещества, используемые в синтезе и при исследовании свойств полученного вещества? Какие меры предосторожности нужно применять при работе с ними?*

Методика синтеза. Из навески хлорида бария массой $1,5 \div 3$ г готовят насыщенный раствор (для расчетов используют справочные данные по растворимости хлорида бария при комнатной температуре). К этому раствору прибавляют пятикратный (по сравнению с рассчитанным по уравнению реакции количеством) избыток раствора пероксида водорода с массовой долей 30% ($\rho = 1,1122 \text{ г/см}^3$), а затем приливают при перемешивании раствор аммиака ($\omega(\text{NH}_3) = 25\%$, $\rho = 0,910 \text{ г/см}^3$) до слабощелочной реакции по универсальному индикатору **(1)**. Смесь охлаждают ледяной водой до 0°C , дают отстояться, раствор осторожно сливают с осадка, который затем промывают методом декантации водой, не содержащей углекислого газа, **(2)** для чего предварительно кипятят 100 мл дистиллированной воды в течение $5 \div 10$ минут **(3)**. Промывание ведут до отрицательной пробы на хлорид-ионы **(4)**, затем осадок количественно переносят на стеклянный фильтр, отфильтровывают при помощи водоструйного насоса, промывают еще раз дистиллированной водой без CO_2 , просасывают до удаления последних капель жидкости с кончика фильтра, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре $50 \div 70^\circ\text{C}$, изредка растирая шпателем.

При образовании рассыпчатой массы температуру в шкафу повышают до 80°C. Высушенный образец взвешивают и рассчитывают выход в % от теоретического (5).

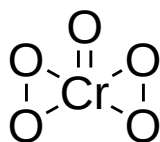
Исследование свойств полученного вещества.

Примерно 0,1 г продукта растворите в 2 см³ 5% соляной кислоты (6), раствор разделите на несколько пробирок. К одной пробирке прибавьте несколько капель 10% раствора иодида калия и несколько капель раствора крахмала; ко второму – несколько капель 5% раствора соли Мора. Запишите наблюдаемые изменения.

Докажите экспериментально присутствие ионов бария в полученном веществе (7).

Докажите экспериментально присутствие пероксида водорода в подкисленном растворе пероксида бария:

а) Налейте в пробирку на 1/3 воды, добавьте 2 – 3 капли раствора K₂Cr₂O₇ и столько же капель разбавленного раствора H₂SO₄. Прилейте 0,5 см³ диэтилового эфира и немного раствора пероксида бария. Смешайте жидкости, встряхивая пробирку. В результате обменной реакции получается непрочный пероксид хрома: CrO₅. Структурная формула:



Наблюдайте окрашивание эфирного слоя пероксидом хрома (8). Напишите уравнение реакции образования CrO₅ из K₂Cr₂O₇, обратите внимание также на окраску нижнего водного слоя. Она принадлежит образовавшемуся сульфату хрома (III). Напишите уравнение реакции восстановления K₂Cr₂O₇ пероксидом водорода в кислой среде.

Вопросы и задания для допуска

(1) Для чего в данном синтезе нужен аммиак? Напишите уравнение реакции.

(2) Почему присутствие растворенного углекислого газа в воде нежелательно? Напишите уравнение реакции.

(3) Почему кипячение приводит к удалению растворенных газов из воды? Дайте ответ с точки зрения химического равновесия и с учетом теплового эффекта процесса растворения газов.

(4) Какую пробу для этого используют? Напишите уравнение реакции.

(5) По какому веществу следует рассчитывать выход? Почему?

(6) Почему пероксид бария, труднорастворимый в воде, хорошо растворяется в кислотах? Напишите уравнение реакции.

(7) Какие качественные реакции можно использовать для обнаружения ионов Ba^{2+} ?

(8). Напишите уравнение реакции образования CrO_5 из $K_2Cr_2O_7$, обратите внимание также на окраску нижнего водного слоя. Она принадлежит образовавшемуся сульфату хрома (III). Напишите уравнение реакции восстановления $K_2Cr_2O_7$ пероксидом водорода в кислой среде.

Вопросы и задания для обсуждения

1. Каково строение молекулы пероксида водорода?
2. Чем обусловлена окислительно-восстановительная двойственность пероксидов?
3. Приведите уравнения реакций, характеризующих химические свойства пероксида водорода.
4. Для пероксида водорода и его производных более характерны окислительные или восстановительные свойства? Для ответа используйте значения стандартных электродных потенциалов (справочные данные) соответствующих полуреакций.
5. К какому классу неорганических веществ относится пероксид бария?
6. Что происходит с пероксидами металлов при хранении на воздухе? Напишите уравнение реакции (реакций). Где это свойство пероксидов используется?

7. Объясните результаты испытаний, подтвердив свои слова уравнениями реакций.

Пентагидрат тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. Какова первая помощь при термических ожогах? Какую опасность могут представлять вещества, используемые в синтезе и при исследовании свойств продукта?

Методика синтеза. Для синтеза требуется 2÷3 г сульфита натрия.

Навеску сульфита натрия растворят в 20 см³ воды, при помощи индикаторной бумаги измеряют pH раствора (1). Порошок серы, взятой в двукратном избытке от стехиометрического количества (2), измельчают (3) смачивают несколькими каплями этилового спирта (4) и с помощью стеклянной палочки переносят её в раствор сульфита натрия. Собирают прибор, состоящий из круглодонной колбы, обратного холодильника (5) и электроплитки (см. рис. 3.3).

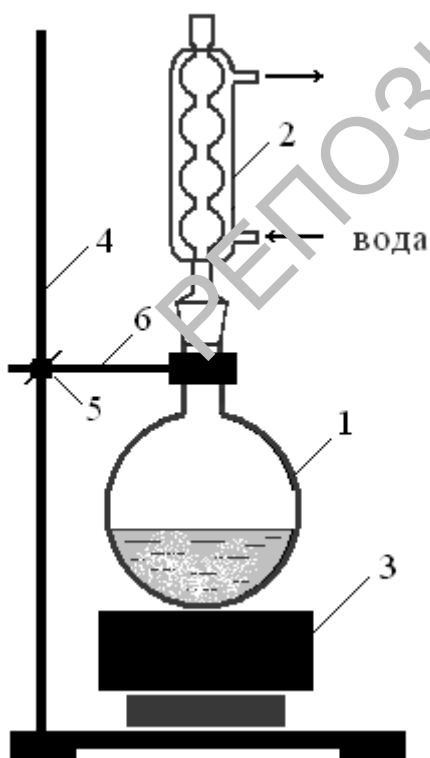


Рис. 3.3 Схема прибора для получения тиосульфата натрия.

1 – круглодонная колба, 2- обратный холодильник, 3 – нагревательный прибор (электроплитка), 4 – штатив, 5- муфта, 6 – лапка.

Смесь нагревают до окончания реакции (45÷60 минут), что определяется по величине pH раствора (6).

Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр (7), фильтрат собирают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку. Выпаривают раствор при постоянном перемешивании до сиропообразного состояния, периодически контролируя массу чашки с фильтратом. Учтите, что перед взвешиванием чашку требуется охладить до комнатной температуры. Выпаривание прекращают, когда масса чашки с содержимым приближается к ожидаемой (масса чашки + теоретическая масса продукта). Необходимо учесть, что $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ уже при 40°C плавится в своей кристаллизационной воде (8), а при более высокой температуре разлагается (9). При охлаждении из раствора выделяются кристаллы. Поскольку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ склонен к образованию пересыщенных растворов, для ускорения кристаллизации в раствор вносят затравку — кристаллик тиосульфата натрия.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом, тщательно сушат между листами фильтровальной бумаги и взвешивают.

Исследование свойств полученного вещества

Докажите, что вещество содержит ионы Na^+ и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. (10)

Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом.

Испытайте, что происходит с полученным веществом при нагревании.

Испытайте, каково действие полученного вещества к действию:

- разбавленных и концентрированных серной, соляной и азотной кислот;
- хлорной (бромной, йодной) воды;
- пероксида водорода;
- подкисленного раствора перманганата калия.

Вопросы для допуска

(1) Каким процессом определяется значение pH в растворах солей? Каким должно быть значение pH в растворе сульфита натрия?

(2) Почему берётся избыток серы? Почему необходим двукратный избыток

серы?

- (3) Как и для какой цели измельчается сера?
- (4) Зачем серу смачивают спиртом?
- (5) Каково назначение обратного холодильника? Можно ли заменить его прямым холодильником?
- (6) Каким должно быть pH конечного раствора? Как объясните изменение pH в ходе процесса?
- (7) Почему используется складчатый фильтр? Каким образом необходимо проводить горячее фильтрование? Какое вещество на этом этапе работы отделяется фильтрованием?
- (8) Каким образом при выпаривании можно предотвратить описанные явления?
- (9) Как может измениться цвет выпариваемого раствора в этом случае? Запишите уравнение реакции, подтверждающее ответ.
- (10) Предложите план эксперимента и обсудите с преподавателем.

Вопросы и задания для обсуждения

1. Напишите структурные формулы сульфит и тиосульфат-анионов, определите их пространственную конфигурацию.
2. Как и почему изменяется окислительная способность кислот, образованных галогенами в высших степенях окисления?
3. В каком качестве используется тиосульфат натрия в аналитической химии? Приведите пример реакции.
4. Какое свойство тиосульфата натрия используется в фотографии? Каково техническое название этого вещества?
5. Тиосульфат используется в медицине при отравлении тяжелыми металлами. Какое взаимодействие возможно в данном случае между катионом металла и тиосульфат-ионом? Приведите пример соответствующей реакции.
6. Какими особенностями строения атома серы обусловлена повышенная

способность этого элемента к катенации (образованию связей S–S)?

Гептагидрат сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют вещества, используемые в синтезе и при исследовании: свойств полученного вещества? Какие меры предосторожности нужно применять при работе с ними?*

Методика синтеза. Навеску $1 \div 1,5$ г тщательно очищенного от ржавчины или химически чистого **(1)** железа помещают в коническую колбу. Готовят 10% раствор серной кислоты (для этого разбавляют концентрированную кислоту (1:1) плотностью $1,500 \text{ г/см}^3$ **(2)**) и вносят ее в колбу с железом. Учтите, что железо необходимо взять в количестве 110% от требуемого по уравнению реакции **(3)**. Колбу закрывают клапаном Бунзена и нагревают реакционную смесь на кипящей водяной бане до прекращения выделения водорода **(4)**. Горячий раствор быстро фильтруют в фарфоровую чашку **(5)** и сразу же подкисляют несколькими каплями концентрированной серной кислоты (1:1) **(6)**, затем упаривают на водяной бане до появления кристаллов на поверхности. Осадок после охлаждения отфильтровывают, промывают на фильтре смесью этанол-вода 1:1, затем чистым этанолом, сушат между листами фильтровальной бумаги, взвешивают и рассчитывают выход в % от теоретического **(7)**.

Исследование свойств полученного вещества

Приготовьте примерно 1 см^3 5% раствора полученной соли, измерьте и запишите его pH. Затем разделите его на 4 части. К одной части прибавьте по каплям 1 см^3 25% раствора аммиака, ко второму – 1 см^3 раствора NaOH с концентрацией 2 моль/дм³, к третьему – 1 см^3 бромной воды, к четвертому – 1-2 капли концентрированной серной кислоты и 1 см^3 раствора перманганата калия. Запишите наблюдаемые изменения.

Докажите экспериментально присутствие сульфат-ионов в полученном веществе.

Проверьте, содержатся ли в полученном образце примеси трехвалентного железа. Спланируйте эксперимент самостоятельно, обсудите план с преподавателем и проведите проверку.

Вопросы для допуска

- (1) Почему в данном случае чистота железа важна? Какими примесями будет загрязнен в противном случае продукт синтеза?
- (2) Каким приемом пользуются в лаборатории для того, чтобы узнать массовую долю вещества в растворе?
- (3) Почему в данном синтезе в избытке берут железо, а не серную кислоту?
- (4) Какой цели служит клапан Бунзена? Что может произойти с сульфатом железа (II) на воздухе? Напишите уравнение возможной реакции.
- (5) Какой способ фильтрования при этом используют.
- (6) Для чего проводится подкисление? При ответе примите во внимание зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы Fe(III)/Fe(II) от pH, а также равновесие гидролиза соли.
- (7) По какому веществу следует рассчитывать выход? Почему?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Можно ли в данном синтезе использовать серную кислоту более высокой концентрации? Почему?
2. Почему в реакции металла с кислотой (если при этом выделяется водород), как правило, образуется соль в самой низкой степени окисления? Для ответа воспользуйтесь значениями стандартных электродных потенциалов.
3. Какая соль сильнее гидролизуется в водном растворе – сульфат железа (II) или сульфат железа (III)? Почему? Напишите уравнения равновесных реакций гидролиза для сульфата железа (II). Вычислите значения констант гидролиза этих солей на основании справочных данных.
4. Объясните результаты испытаний, подтвердив свои слова уравнениями реакций.

Гептагидрат сульфата кобальта (II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляет концентрированная серная кислота? Каковы меры первой помощи при ожоге концентрированной серной кислотой? Как предотвратить возможный выброс реакционной смеси при действии кислоты на карбонат металла?*

Методика синтеза. В стакан или колбу с отмеренным объемом 20 %-ного раствора серной кислоты **(1)** (берется с 2 – 5%-ным избытком по отношению к уравнению реакции) при постоянном перемешивании **(2)** небольшими порциями вносят взвешенное количество карбоната кобальта. После окончания реакции в случае необходимости раствор фильтруют **(3)**, а затем упаривают на водяной бане до появления на его поверхности тонкой пленки кристаллов. Среда упариваемого раствора должна быть слабокислой **(4)**. Раствор охлаждают и оставляют для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора **(5)**, промывают 5 см³ смеси этанол-вода 1:1, а затем — 1 см³ этанола, сушат при температуре не более 40—50°C. **(6)** Высушенное вещество взвешивают и сдают, оставив небольшое количество для исследования свойств. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества.

Отметьте цвет полученного вещества. Рассмотрите под микроскопом форму кристаллов синтезированного вещества. (Для этой цели удобнее брать не твердое вещество, а каплю его насыщенного раствора.)

Испытайте, что происходит с веществом при хранении на воздухе, при нагревании. Определите pH раствора синтезированной соли.

Обработайте небольшое количество полученной соли безводным этиловым спиртом и нагрейте смесь до удаления спирта, отметьте наблюдаемые изменения.

Испытайте отношение сульфата кобальта (II) к действию на воздухе растворов щелочи и аммиака, бромной воды и пероксида водорода в нейтральной и щелочной средах, раствора хлорида бария.

Вопросы для допуска

- (1) Как приготовить такой раствор?
- (2) Каким образом можно обеспечить постоянное, без перерывов, перемешивание?
- (3) Какой способ фильтрования при этом используется?
- (4) Как эту среду проверить и зачем это нужно?
- (5) Как отделить кристаллы от маточного раствора наиболее полно?
- (6) Как можно обеспечить такую температуру сушки?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Объясните наблюдаемые результаты исследования свойств соединения. Напишите уравнения реакций.
2. В какой среде а) в большей степени происходит гидролиз солей кобальта б) производные кобальта (II) легче превращаются в производные кобальта (III). Обоснуйте ответ.
3. Чем объяснить, что в отличие от серной кислоты соли ее не проявляют окислительные свойства в растворе за счет S (VI)?
4. Напишите структурные формулы молекулы серной кислоты и сульфат-иона и назовите их пространственную конфигурацию.
5. Напишите координационную формулу полученного кристаллогидрата. Назовите это соединение в соответствии с правилами номенклатуры координационных соединений.

Гептагидрат сульфата никеля (II) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с серной кислотой, с растворами щелочей? Какую опасность представляют соединения никеля?*

Методика синтеза. Работа рассчитана на получение $2,5 \div 3,5$ г гептагидрата сульфата никеля. Разбавлением серной кислоты плотностью $\rho \approx 1,835 \text{ г/см}^3$ (1) готовят раствор с массовой долей H_2SO_4 10% в соответствии с уравнением реакции (2). К необходимому количеству гидроксида никеля при перемешивании приготовленный раствор серной кислоты и как можно полнее растворяют осадок, раствор фильтруют (3) в фарфоровую чашку, упаривают на водяной бане до появления кристаллов на поверхности и охлаждают. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре охлажденной до 0°C смесью этанол-вода 1:1, затем чистым этанолом (4), сушат на воздухе (5) до постоянной массы (6).

Исследование свойств полученного вещества

В сухой пробирке прокалите кристаллы полученной соли.

Приготовьте раствор соли (примерно 0,1 г растворите в 2 см^3 воды), измерьте рН при помощи индикаторной бумаги.

Испытайте отношение раствора сульфата никеля к действию:

- концентрированного раствора аммиака
- разбавленного раствора гидроксида натрия
- 30%-ного раствора пероксида водорода, к которому добавлен разбавленный раствор щелочи
- раствора гексацианоферрата (II) калия

При помощи качественных реакций докажите присутствие в растворе полученного вещества ионов никеля и сульфат-ионов (7).

Вопросы и задания для допуска

(1) Перед разбавлением необходимо измерить плотность раствора и уточнить содержание вещества в нем. Как это сделать?

(2) Опишите процедуру разбавления серной кислоты. Обдумайте, какая посуда и оборудование для этого могут понадобиться.

- (3) Какой способ фильтрования оптимален для отделения малого количества осадка?
- (4) По какой причине не рекомендуется промывать кристаллы водой? Для чего жидкости, предназначенные для промывания, предварительно охлаждают?
- (5) Как может измениться состав полученного кристаллогидрата при нагревании?
- (6) По какому веществу следует рассчитывать выход? Почему?
- (7) Какие качественные реакции для этого можно использовать? Обсудите план эксперимента с преподавателем.

Вопросы и задания для обсуждения

1. Безводные соли никеля имеют желтую окраску, кристаллогидраты – зеленую. Чем объясняется это явление?
2. Что происходит при а) умеренном б) сильном нагревании гептагидрата сульфата никеля на воздухе? Напишите уравнения реакций
3. Какими другими способами можно было бы получить сульфат никеля?
4. Объясните результаты испытаний свойств сульфата никеля, подтвердив свои слова уравнениями реакций.
5. Запишите электронные конфигурации атома никеля, и ионов Ni^{2+} , Ni^{3+} .
6. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,1M раствора сульфата никеля (II).
7. Вычислите потенциал никелевого электрода, погруженного в 0,1 M раствор сульфата никеля.

3.4. Соединения p-элементов V группы

Цинкаммонийфосфат NH_4ZnPO_4

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения цинка и концентрированный раствор аммиака? Какова первая помощь при отравлении аммиаком?

Методика синтеза. Работа рассчитана на получение 2÷3 г продукта.

Из рассчитанного количества $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ готовят 10%-ный раствор в дистиллированной воде (1). Навески $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl (2) (обе соли требуется использовать с 50%-ным избытком по сравнению со стехиометрическими количествами) растворяют в таком же количестве дистиллированной воды, что и сульфат цинка. Добавляют несколько капель концентрированного водного раствора аммиака с массовой долей 20-25% (3) и при постоянном перемешивании сливают полученные растворы (4). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой (5), сушат в сушильном шкафу при температуре, не превышающей 150 °С.

Исследование свойств полученного вещества.

Рассмотрите кристаллы полученного вещества под микроскопом.

Небольшое количество цинкаммонийфосфата поместите в фарфоровый тигель и прокалите на плитке под тягой.

Испытайте отношение полученного продукта к действию:

- воды (измерьте pH полученного раствора);
- избытка раствора щёлочи;
- избытка раствора аммиака;
- раствора серной кислоты.

Вопросы для допуска

- (1) Какова среда в растворе соли цинка?
- (2) Запишите ионные и молекулярные уравнения гидролиза каждой соли, оцените pH их растворов.

- (3) Каким образом в лаборатории можно узнать точное содержание вещества в растворе? Для чего используют аммиак в этом синтезе?
- (4) В какой последовательности следует смешивать растворы? При помощи какого устройства можно обеспечить непрерывное перемешивание?
- (5) Предложите способ контроля полноты промывания осадка.

Вопросы и задания для обсуждения

1. Изобразите схему образования иона аммония с позиций метода ВС. Каково геометрическое строение этого иона?
2. Определите структуру ортофосфорной кислоты и ортофосфат-иона.
3. Составьте структурные формулы триметафосфорной, триполифосфорной, фосфористой, фосфорноватистой кислот, укажите их основность.
4. К какому классу соединений принадлежит полученное вещество. Напишите уравнение его диссоциации и выражение для константы этого процесса. Как понизить растворимость этого вещества?
5. Рассмотрите взаимодействие молекулы аммиака с молекулой воды с точки зрения теории Бренстеда – Лоури. У какой молекулы основные свойства выражены в большей степени?

Гексагидрат нитрата железа (II) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют растворимые соли бария и железа?*

Методика синтеза. В качестве исходного вещества используют 2,5÷3 г железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Синтез основан на реакции в водном растворе между сульфатом железа (II) и нитратом бария. Готовят насыщенные растворы солей (1, 2), причем для приготовления раствора сульфата железа (II) необходимо брать заранее прокипяченную и охлажденную в токе инертного газа воду, к которой

добавлено 1÷2 капли серной кислоты (3). Весь синтез проводят по возможности быстро и в токе инертного газа (4). Приготовленные растворы смешивают, выпавший осадок отделяют (5), промывают небольшим количеством воды, фильтрат упаривают, охлаждают, выделившиеся кристаллы отделяют (6) и сушат между листами фильтровальной бумаги. Полученный продукт помещают в заранее взвешенную сухую пробирку с пробкой, взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества.

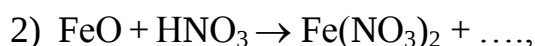
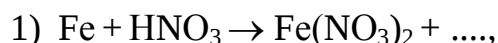
Отметьте цвет вещества. Испытайте его отношение к воде и определите pH раствора. Проведите качественные реакции на ионы Fe^{2+} и NO_3^- . Проверьте наличие в полученном веществе ионов Fe^{3+} . Испытайте, что происходит с веществом при хранении на воздухе, при нагревании, каково его отношение к действию серной и азотной кислот, растворов щелочи, аммиака, сульфида и перексосульфата щелочного металла, бромной воды..

Вопросы для допуска

- (1) Каким образом готовятся насыщенные растворы? Какие справочные данные необходимо использовать при вычислениях.
- (2) Насколько точно следует соблюдать в этом случае количественное соотношение реагентов?
- (3) Запишите ионное и молекулярное уравнение гидролиза сульфата железа и поясните, как влияет на смещение равновесия этого процесса подкисление раствора.
- (4) Как реализовать последнее условие на разных стадиях синтеза?
- (5) Какой способ для этого удобно использовать?
- (6) Какой способ удобно использовать в этом случае?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Дайте обоснование устойчивости вещества его окислительно-восстановительных свойств в разной среде с учетом величин окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих систем.
2. Напишите координационную формулу вещества.
3. Можно ли синтезировать гексагидрат нитрата железа, используя следующие схемы превращений:



Сопоставьте возможности использования для синтеза нитрата железа (II) этих реакций и предложенной методики.

4. Могут ли ионы Fe^{2+} окисляться кислородом воздуха в водном растворе? Как зависит возможность такой реакции от pH раствора? Для ответа воспользуйтесь значениями стандартных электродных потенциалов и уравнением Нернста.

Дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют аммиак и концентрированная фосфорная кислота и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?*

Методика синтеза. Разбавлением фосфорной кислоты ($\rho \approx 1,684 \div 1,707$, $w \approx 85 \div 87 \%$) **(1)** готовят 30-40 г 15% -ного раствора H_3PO_4 .

Собирают прибор по схеме, изображенной на рис. 3.2. Отличие заключается в том, что стакан 10 с 15%-ным раствором кислоты помещается на магнитную мешалку и в раствор погружают термометр, зафиксированный в лапке штатива.

Аммиак получают, приливая по каплям раствор щелочи из капельной воронки 2 к кристаллической соли аммония, находящейся в колбе 1 (см. рис. 3.2). Газ при перемешивании пропускают через раствор фосфорной кислоты

со скоростью приблизительно 1 пузырек в секунду. Поскольку реакция сопровождается выделением тепла, а разогревание раствора приводит к уменьшению поглощения аммиака, необходимо следить, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50—60 °С (2). Аммиак пропускают до тех пор, пока pH среды раствора не станет равным 5 (3). Необходимо тщательно соблюдать это условие (4)!

После окончания реакции раствор упаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (5), промывают небольшими порциями холодной воды, сушат при 100 °С.

Исследование свойств полученного вещества.

Отметьте цвет кристаллов. Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом, для этой цели удобно брать не твердое вещество, а каплю его насыщенного раствора.

Проведите качественные реакции на ионы аммония и гидрофосфат-ионы (6).

Определите pH раствора полученной соли.

Испытайте, что происходит с полученным веществом при его хранении на воздухе, прокаливании.

Вопросы для допуска

- (1) Каким образом в лаборатории можно измерить плотность раствора и по ее величине узнать содержание вещества в нем?
- (2) Каким образом можно регулировать температуру реакционной смеси в ходе синтеза?
- (3) Каким образом можно контролировать pH раствора в ходе протекания реакции?
- (4) Что может происходить при дальнейшем повышении pH раствора?
- (5) Как это сделать?

(6) Какие реакции являются качественными на указанные ионы?

Вопросы и задания для обсуждения

1. С учетом констант диссоциации аммиака и фосфорной кислоты оцените, какая из солей аммония — фосфат, гидрофосфат или дигидрофосфат — сильнее подвергается гидролизу.
1. Напишите структурные формулы фосфат-, гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов и оцените их пространственную конфигурацию.
2. Где применяется дигидрофосфат аммония?
3. Как объяснить факт, что раствор дигидрофосфата натрия имеет кислую реакцию, а раствор гидрофосфата натрия – щелочную?
4. Вычислите pH 0,1 М раствора фосфорной кислоты, учитывая только первую ступень ее диссоциации.

3.5. Соединения элементов IV группы

Карбонат гидроксомеди (II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при проведении реакций, в результате которых выделяется газ? Какова первая помощь при термических ожогах?

Методика синтеза. Синтез рассчитан на получение 3÷4 г карбоната гидроксомеди (II) взаимодействием сульфата меди и гидрокарбоната натрия в водном горячем растворе **(1)**.

Медный купорос и гидрокарбонат натрия тонко измельчают по отдельности, тщательно смешивают и еще раз тщательно измельчают **(2)**. Следует учесть, что гидрокарбонат следует брать с 10%-ным избытком по отношению к уравнению реакции. Полученную смесь медленно **(3)** при непрерывном перемешивании **(4)** вносят в горячую, но не кипящую воду **(5)**, которую берут из расчета 2 дм³ воды на 1 моль сульфата меди. После добавления последней порции смеси твердых веществ образовавшуюся

суспензию выдерживают при нагревании и перемешивании 10÷15 минут. По окончании реакции (6) осадку дают отстояться, затем промывают его водой методом декантации до удаления сульфат-иона (проверка – проба с раствором хлорида бария, подкисленным соляной кислотой) (7). Промытый осадок взмучивают с 20 см³ воды, добавляют несколько капель раствора аммиака (8), дают отстояться, жидкость декантируют, осадок промывают 2÷3 раза горячей водой, затем отделяют от жидкости фильтрованием под вакуумом или при помощи центрифуги. Препарат рекомендуется сушить сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем при температуре 90°C до постоянной массы (9).

Исследование свойств полученного вещества.

- 1) Предложите способ определения наличия в полученном веществе карбонат-ионов и ионов меди (II) (10).
- 2) Испытайте отношение вещества к:
 - нагреванию;
 - действию кислот;
 - действию раствора щелочи
 - небольшого количества и избытка концентрированного раствора аммиака.

Опишите и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения соответствующих реакций.

3) Прокалите тигель до постоянной массы (масса а), поместите в него примерно 0,3-0,5 г полученного вещества, взвесьте тигель с веществом (масса б). Точную массу вещества вычисляют по разности (б - а). Тигель с веществом нагрейте в пламени спиртовки или в муфельной печи до полного разложения соли (11). Для нагревания тигля используйте штатив с кольцом и фарфоровый треугольник, а также тигельные щипцы. По окончании реакции охладите тигель в эксикаторе, взвесьте, снова прокалите в пламени спиртовки и охладите в эксикаторе. Если масса тигля с содержимым после повторного прокаливания не изменилась, по

результатам измерений вычислите массовую долю CuO в малахите и сравните ее с вычисленной по формуле соли.

4) Соберите прибор, изображенный на рис. 3.4

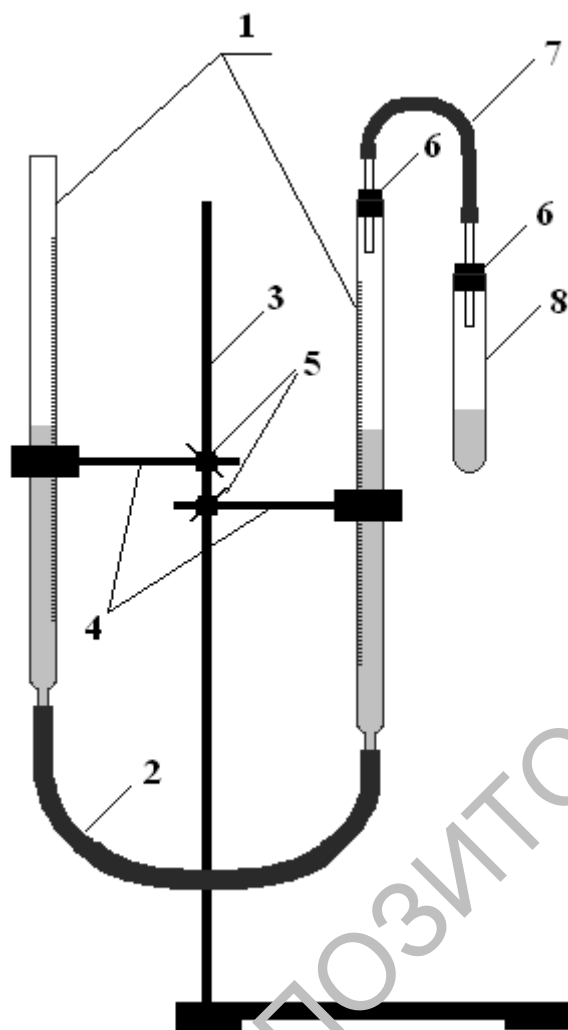


Рис. 3.4

Прибор для измерения объема газа, выделившегося в ходе химической реакции.

1 – бюретки, 2- соединительный шланг, 3- штатив, 4 – лапки, 5 – муфты, 6 – резиновые пробки, 7 - соединительный шланг со стеклянными трубками на концах, 8 – пробирка для проведения реакции

Соединяющиеся бюретки заполните насыщенным раствором хлорида натрия (чтобы уменьшить растворимость углекислого газа в воде) примерно до половины высоты бюреток.

Перед началом работы прибор необходимо проверить на герметичность. Для этого подсоедините к одной из бюреток пустую пробирку

(резиновые прокладки можно для лучшего прилегания к стеклу смочить водой) и, перемещая одну из бюреток по штативу, создайте разницу в уровнях жидкости в бюретках 8-10 см. Если в течение 10 минут жидкость в бюретках останется на этом же уровне, прибор является герметичным.

В этом случае в пробирку, использованную для проверки прибора на герметичность, налейте примерно на $1/3$ соляную кислоту ($w = 20\%$). Взвесьте примерно 0,1 г карбоната гидроксомеди, неплотно заверните в папиросную или фильтровальную бумагу, смочите водой, поместите ее в пробирку с кислотой, прижав к стенке сосуда. *Пакетик с солью не должен соприкасаться с кислотой!* Подсоедините пробирку к одной из бюреток, как показано на рисунке, перемещая

бюретки по штативу, установите уровни жидкости в них на одной высоте. Запишите в протокол, на каких делениях находится жидкость в каждой из бюреток (отсчет проводите по нижнему краю мениска). Затем наклоните пробирку так, чтобы навеска соли оказалась в кислоте. После окончания выделения газа прибор не разбирайте, дайте содержимому пробирки остыть до комнатной температуры и снова, перемещая бюретки вертикально по штативу, снова установите уровни жидкости в них на одной высоте и запишите в протокол, на каких делениях находится жидкость в каждой из бюреток. По разнице показаний уровней жидкости до и после проведения реакции вычислите объем выделившегося газа. Измерьте атмосферное давление (при помощи барометра) и температуру в лаборатории. По закону сообщающихся сосудов, давление газов в той бюретке, которая не сообщается с атмосферой, равно атмосферному. Чтобы вычислить парциальное давление собственно CO_2 , от значения атмосферного давления следует вычесть давление насыщенного водяного пара при комнатной температуре (см. справочник). Далее, используя уравнение Менделеева-Клапейрона, вычислите количество вещества образовавшегося углекислого газа и его массу. На основании экспериментальных данных вычислите массовую долю CO_2 в навеске соли и сравните ее с вычисленной по формуле карбоната гидроксомеди.

Вопросы для допуска

- (1) Укажите тип реакции, лежащей в основе данного синтеза.
- (2) Для чего требуется измельчение веществ?
- (3) Почему смесь солей нужно вносить в горячую воду частями, медленно?
- (4) Почему требуется непрерывное перемешивание?
- (5) Какие побочные процессы могут протекать при использовании в работе кипящей воды? Что должно наблюдаться при этом?
- (6) По какому признаку можно судить об окончании реакции?
- (7) Запишите уравнение этой реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Объясните, почему в данном случае раствор хлорида бария нужно

подкислять. Что должно наблюдаться в случае присутствия сульфат-ионов? В случае их отсутствия?

(8) Что при этом может произойти, если в осадке присутствует примесь гидроксида меди? Напишите уравнение реакции.

(9) Почему рекомендуются такие условия сушки?

(10) Какие качественные реакции на карбонат-ионы и ионы меди (II) можно использовать? Запишите уравнения этих реакций и предложите последовательность их проведения.

(11) Как проверить полноту разложения соли?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Вычислите значения констант гидролиза для карбоната и гидрокарбоната натрия. Объясните различие pH растворов карбоната натрия и гидрокарбоната натрия.

2. Вычислите значение pH 0,1M раствора: а) гидрокарбоната натрия; б) карбоната натрия, в) гидроксида натрия.

3. Можно ли в данном синтезе заменить гидрокарбонат натрия гидрокарбонатом калия? Ответ мотивируйте.

4. Можно ли в данном синтезе заменить гидрокарбонат натрия карбонатом? Почему?

5. Можно ли заменить гидрокарбонат натрия щелочью? Почему?

6. Напишите структурные формулы молекулы угольной кислоты и карбонат-иона и оцените их пространственную конфигурацию.

7. Вычислите энтальпии разложения карбонатов магния, кальция, стронция и бария. На основании вычислений сделайте вывод о термической устойчивости этих соединений.

8. Приведите примеры реакций термического разложения кислых, средних и основных карбонатов.

9. Чем объясняется тот факт, что карбонаты щелочных металлов, кроме лития, плавятся без разложения?

10. Приведите уравнения реакций, характеризующих кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства углекислого газа.

11. Карбонат гидроксомеди составляет основу природного минерала малахита. В результате каких природных процессов может разрушиться этот минерал? Запишите уравнения реакций.

12. Запишите уравнения реакций, являющихся качественными а) на карбонат-ион, б) углекислый газ.

13. Запишите уравнения реакций взаимодействия водных растворов следующих солей, сливаемых попарно: а) карбонат натрия и хлорид кальция; б) карбонат калия и сульфат алюминия; в) карбонат цезия и хлорид железа (III). Объясните на этих примерах, в каких случаях при смешивании водных растворов солей можно ожидать протекания реакции совместного гидролиза, а в каких этот процесс принципиально невозможен.

Карбонат кобальта (II) CoCO_3

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами?*

Методика синтеза. Для получения 1÷1,5 г карбоната кобальта готовят насыщенные при 0°C растворы соли кобальта (II) и растворимого гидрокарбоната (1). Можно использовать $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гидрокарбонат натрия или калия. Гидрокарбонат берут с 20%-ным избытком относительно стехиометрического количества.

Приготовленный раствор гидрокарбоната насыщают углекислым газом (2) и при постоянном перемешивании, порциями (3), приливают к раствору соли кобальта, находящемуся в колбе. После смешивания растворов колбу закрывают пробкой с вставленной в нее клапаном Бунзена (4) и продолжают перемешивание реакционной смеси еще 15-20 мин, до полного осаждения ионов Co^{2+} (5).

Образовавшийся осадок отделяют от маточного раствора (6), промывают водой до нейтральной реакции (7), затем этиловым спиртом сушат при 35-40 °С (8).

Исследование свойств полученного вещества.

Отметьте цвет вещества.

Испытайте его отношение к действию:

- воды
- растворов соляной и азотной кислот
- небольших количеств и избытка растворов щелочи, аммиака
- нагреванию.

Вопросы для доклада

- (1) Как можно приготовить насыщенные растворы?
- (2) Предложите схемы приборов для насыщения раствора углекислым газом и реакции для получения CS_2 .
- (3) Какой побочный процесс при этом протекает, если одним из продуктов его является углекислый газ? Запишите уравнение этого процесса.
- (4) Какова роль клапана Бунзена?
- (5) Каким образом можно определить присутствие в растворе ионов кобальта?
- (6) Какими способами можно отделить осадок от раствора?
- (7) Каким образом можно определить реакцию промывной воды?
- (8) Что может происходить с карбонатами при нагревании?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Напишите структурные формулы и оцените пространственную форму молекулы угольной кислоты, карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

2. Чем можно объяснить, что соли угольной кислоты (известны в свободном состоянии) устойчивее самой кислоты (существует только в растворе)?
3. По величине константы растворимости (произведения растворимости) карбоната кобальта вычислите растворимость этой соли (в граммах на 100 г раствора).
4. По какой причине синтез проводят при температуре 0°C и используют насыщенные растворы?
5. Почему наличие углекислого газа способно влиять на состав осадка?
6. Почему синтез проводят в закрытом сосуде?
7. Почему в синтезе для получения среднего карбоната кобальта (II) используют гидрокарбонат, а не карбонат щелочного металла?

Карбонаты цинка и марганца (II) $\text{ZnCO}_3, \text{MnCO}_3$

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами, соединениями цинка, марганца (II)?*

Методика синтеза. Синтез рассчитан на получение 0,2÷0,5 г карбоната цинка или марганца

Используя справочные данные, проводят необходимые вычисления и готовят насыщенные при 0°C (1, 2) растворы соли металла и гидрокарбоната натрия или калия. Раствор гидрокарбоната необходимо насытить углекислым газом, для чего через раствор гидрокарбоната в течение примерно 10 минут пропускают CO_2 (3).

Раствор гидрокарбоната (насыщенный CO_2) по каплям приливают к насыщенному раствору соли цинка или марганца (4, 5). Выпавший осадок отделяют от раствора (6), промывают несколько раз водой, насыщенной углекислым газом (7), и этиловым спиртом. Осадок, не вынимая из пробирки, сушат в вакуумном эксикаторе.

Исследование свойств полученного вещества.

Испытайте отношение полученного карбоната:

- к нагреванию;
- действию горячей воды
- действию кислот;
- действию щелочей;
- испытайте, что происходит с влажным осадком карбоната марганца на воздухе.

Вопросы для допуска

- (1) Какие справочные данные могут потребоваться? Можно ли приготовить насыщенный раствор без проведения предварительных вычислений?
- (2) Какую посуду лучше использовать для приготовления этих растворов (с учетом малых количеств веществ).
- (3) Обдумайте, в каком приборе можно получить углекислый газ, рассмотрите способы его очистки (при необходимости), обсудите с преподавателем.
- (4) Какой побочный процесс возможен при смешивании этих растворов? Запишите ионное и молекулярное уравнения этого процесса, предскажите, что можно наблюдать в случае его протекания.
- (5) Можно ли изменить последовательность смешивания растворов? Может ли повлиять изменение последовательности сливания раствора на состав образующегося осадка?
- (6) Предложите способ отделения осадка и его промывки с учетом его малого количества.
- (7) Как осуществить промывку и отделение малых количеств осадка?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Почему рекомендуются проводить синтез при нулевой температуре? Как влияет температура на скорость реакции?

2. Почему рекомендуется насыщать раствор гидрокарбоната, а также воду, предназначенную для промывания, углекислым газом?
3. Как может повлиять на состав образующегося осадка замена гидрокарбоната карбонатом?
4. Предложите метод экспериментального количественного определения содержания CO_2 в карбонатах.
5. Как получают кислые, средние и основные соли угольной кислоты? Приведите примеры реакций.
6. Используя значения стандартных термодинамических характеристик веществ, вычислите, при какой температуре давление CO_2 над карбонатом марганца (цинка) составит 1 атм (101325 Па).
7. Какие факторы оказывают влияние на смещение химического равновесия? какие из этих факторов используются в данной работе для повышения выхода продукта?
8. Вычислите значения констант гидролиза для карбонат- и гидрокарбонат-ионов. Объясните различие pH растворов карбоната калия и гидрокарбоната калия.
9. Используя метод валентных связей, рассмотрите строение молекулы углекислого газа, объясните, по какой причине эта молекула не является полярной.
10. Какие равновесные процессы имеют место в водном растворе углекислого газа? Запишите уравнения этих процессов, предложите способы смещения равновесия вправо, влево.

Кремний Si

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют порошок магния, кремневодород (силан), соляная кислота и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?*

Методика синтеза. Работа рассчитана на получение $\approx 0,2$ г кремния.

Сухой диоксид кремния (кварцевый песок, силикагель) тщательно измельчают (1) и смешивают с порошком магния в массовом соотношении

1:2 соответственно (2). Смесь помещают в ложечку для сжигания и нагревают в пламени спиртовки (3). После охлаждения спекшуюся массу (4) переносят небольшими порциями в пробирку (*под тягой!*) примерно с 25%-ной соляной кислотой (5). Собравшееся на дне пробирки вещество отделяют (6). Кремний очищают отмучиванием. Для этого порошок сильно взбалтывают с водой и раствор со взмученным осадком отделяют (7). Эту операцию повторяют несколько раз. Затем взвеси дают отстояться, воду осторожно удаляют (8), полученный осадок сушат при 100°C, взвешивают и помещают в сухую чистую пробирку.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте отношение кремния к действию:

- концентрированного и разбавленного растворов азотной кислоты
- концентрированного и разбавленного растворов щелочи.

Вопросы для допуска

- (1) Какая посуда используется для измельчения твердых веществ?
- (2) Вычислите молярное соотношение между магнием и кремнием, сделайте вывод с тем, по какому из исходных веществ нужно будет вычислять выход кремния.
- (3) Какие побочные процессы могут (и будут) при этом протекать; какими явлениями они будут сопровождаться?
- (4) Какие вещества могут входить в ее состав?
- (5) Какой газ при этом выделяется? Чем объясняют наблюдаемые потрескивание и вспышки?
- (6) Какими веществами может быть загрязнен кремний после обработки соляной кислотой?
- (7) Какое вещество остается на дне при отмучивании?
- (8) Каким образом можно отделить малое количество воды от малого количества осадка?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Какие факторы влияют на скорость реакции? какие из этих факторов были использованы при получении кремния?
2. Действием каких реактивов кремний можно перевести в растворенное состояние? Запишите уравнения соответствующих реакций.
3. Объясните, почему диоксид углерода – трудно сжижающийся газ, а диоксид кремния – кристаллическое тугоплавкое вещество?
4. Как можно объяснить большую реакционную способность кремневодородов в сравнении с углеводородами?
5. Чем можно объяснить более высокую энергию связи Si—O по сравнению с энергией связи Si—H?

Оксид олова (IV) SnO_2

Меры предосторожности: *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с кислотами? Какова первая помощь при термических ожогах?*

Методика синтеза. Для синтеза требуется 2,0÷2,5 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Готовят 8%-ный раствор хлорида олова. Для этого в стакан наливают воду, подкисляют ее 1÷2 каплями 2М соляной кислоты, а затем вносят соль (1). Если раствор хлорида олова получается мутным, осадок отделяют фильтрованием (2). Отдельно готовят 20%-ный раствор карбоната натрия, в двукратном избытке по отношению к уравнению реакции (3).

Раствор соды постепенно, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой, приливают к раствору хлорида олова(II) (4) до тех пор, пока pH раствора не достигнет значения 10 (5). Величину pH раствора контролируют при помощи индикаторной бумаги. Выпавший осадок фильтруют на воронке Бюхнера и промывают водой порциями по 5÷10 см³ до отрицательной реакции на хлорид-ион (6). Осадок сушат до постоянной массы при

температуре около 100°C , затем переносят в тигель и прокаливают в муфельной печи при температуре 800°C в течение получаса (7). Полученное вещество взвешивают и определяют выход.

Исследование свойств полученного вещества.

Испытайте отношение полученного оксида к действию

- воды
- 2М растворов соляной, серной, азотной кислот при комнатной температуре и при нагревании
- разбавленных и концентрированных растворов гидроксида натрия и аммиака.

Вопросы для допуска

- (1) Почему при приготовлении раствора хлорида олова, как и некоторых других солей, воду необходимо предварительно подкислить?
- (2) Каков состав осадка? В результате какого процесса он образуется?
- (3) По какой причине требуется столь значительный избыток соды?
- (4) Запишите уравнение протекающей реакции с учетом того, что при ее протекании выделяется углекислый газ.
- (5) К какому классу соединений относится гидроксид олова (II)? Как влияет на его растворимость реакция среды?
- (6) Как определить наличие или отсутствие хлорид-ионов в промывной воде? Запишите соответствующее уравнение реакции.
- (7) Какая реакция при этом происходит? Запишите ее уравнение, определите тип.

Вопросы и задания для обсуждения

1. Каким образом протекает гидролиз хлоридов олова (II) и олова (IV)?
2. Какие вещества и в какой последовательности будут образовываться при медленном постепенном прибавлении к раствору хлорида олова

- раствора гидроксида натрия до его значительного избытка? Запишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.
- Используя стандартные термодинамические характеристики веществ, определите термодинамическую возможность протекания в условиях синтеза процессов: а) $\text{SnO}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{SnO}_{2(т)}$ б) $\text{SnO}_{(т)} \rightarrow \text{SnO}_{2(т)} + \text{Sn}_{(т)}$.
 - Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH а) 0,2М раствора карбоната натрия; б) 0,083% -ного раствора гидрокарбоната натрия (плотность раствора примите равной 1 г/см³).
 - Вычислите значение потенциала оловянного электрода в 0,2М растворе хлорида олова (II).
 - Один из видов бронзы содержит медь (массовая доля 85%), олово (12%) и цинк (3%). При действии концентрированной азотной кислоты на образец бронзы массой 30 г выделился оксид азота (IV). Определите объем полученного газа при нормальных условиях.

3.6. Соединения p-элементов III группы

Борная кислота H_3BO_3

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения бора? Какую опасность представляет концентрированная соляная кислота и каковы меры предосторожности при работе с ней? Какова первая помощь при ожогах кислотами?

Методика синтеза. Работа рассчитана на получение 2÷4 г ортоборной кислоты.

В предварительно взвешенном химическом стакане емкостью взвешивают рассчитанное количество буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, приливают 20 см³ дистиллированной воды и при постоянном перемешивании стеклянной палочкой и небольшим нагревании растворяют буру (1).

К раствору соли приливают при помешивании соляную кислоту ($w(\text{HCl}) = 20\%$, $\rho = 1,100 \text{ г/см}^3$ (2)), взятый с 20%-ным избытком по сравнению с вычисленным по уравнению реакции. При помощи индикаторной бумаги измеряют pH раствора. Если среда слабокислая, то к реакционной смеси необходимо прибавить еще $2 \div 5 \text{ см}^3$ соляной кислоты. Если среда в растворе сильнокислая (3), то стакан с реакционной смесью помещают в кристаллизатор со смесью льда и воды (4). Выпавший осадок отфильтровывают под вакуумом, промывают 10 см^3 ледяной дистиллированной воды (5), затем 10 см^3 этилового спирта (6), сушат до постоянной массы (7).

Исследование свойств полученного вещества.

- 1) В двух пробирках с 5-8 каплями дистиллированной воды растворите несколько кристалликов борной кислоты. В одну из пробирок прибавьте 3-5 капель нейтрального лакмуса. Отметьте изменение окраски лакмуса.
- 2) В другую пробирку внесите кусочек магниевой ленты или 1 микрошпатель порошка магния. Что наблюдается?
- 3) Испытайте действие кристаллической борной кислоты к нагреванию. Какую окраску пламени придают соединения бора?
- 4) Рассмотрите форму кристаллов борной кислоты под микроскопом.

Вопросы для допуска

- (1) Какую роль в данном случае играет нагревание?
- (2) Как можно измерить плотность раствора?
- (3) Какие значения pH соответствуют сильнокислой среде?
- (4) Зачем требуется охлаждение?
- (5) Зачем проводится эта операция? Почему используют охлажденную воду? Можно ли использовать для промывания больший объем воды?
- (6) Зачем проводят промывание этанолом?
- (7) Какие условия сушки необходимо соблюдать?

Вопросы и задания для обсуждения.

- 1) Какое строение имеет молекула ортоборной кислоты? Какое строение имеет борная кислота в твёрдом состоянии?
- 2) Сколько водородных связей может образовать молекула ортоборной кислоты? Чем можно объяснить тот факт, что из всех кислот бора в водном растворе существует только ортоборная кислота?
- 3) В результате какого процесса в водном растворе ортоборной кислоты образуются ионы водорода? Запишите уравнение соответствующей реакции.
- 4) Почему реакцию необходимо заканчивать в сильнокислой среде? Как повлияет pH реакционной смеси по окончании реакции на выход продукта?
- 5) Что происходит с ортоборной кислотой при нагревании? Запишите уравнения соответствующих реакций.
- 6) С какой целью добавляют в стекло оксиды бора?
- 7) Объясните изменение температур плавления в ряду:

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т. пл. $^{\circ}\text{C}$	-127	-107	-46	+43
- 8) Почему при конденсации бора образуется полимерный продукт, а не сохраняется молекула B_2 ?

Декагидрат тетрабората натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют соединения бора? Какую опасность представляет кристаллический гидроксид натрия и его концентрированный раствор? Каковы меры предосторожности при работе с ними? Какова первая помощь при ожогах щелочами?*

Методика синтеза. Работа рассчитана на получение 3÷4 г декагидрата тетрабората натрия (буры).

По уравнению реакции вычисляют необходимые массы гидроксида натрия и ортоборной кислоты, вещества используют в стехиометрическом соотношении **(1)**. В фарфоровой чашке известной массы готовят 20%-ный

раствор щелочи, определяют рН раствора индикаторной бумагой, вносят в него ортоборную кислоту и перемешивают до ее полного растворения и снова определяют рН (2). Затем раствор упаривают на водяной бане до тех пор, пока реальная масса чашки с раствором не будет лишь слегка превышать сумму масс пустой чашки и заданной массы синтезируемой буры. Учтите, что перед взвешиванием чашку с содержимым непременно следует охлаждать до комнатной температуры. Такой способ контроля процесса упаривания связан со способностью буры образовывать пересыщенные растворы (3).

Когда масса чашки с содержимым будет близка к теоретически ожидаемому значению, чашку охлаждают в кристаллизаторе со смесью льда и воды (4), образовавшиеся кристаллы отделяют от маточного раствора (5) и сушат между листами фильтровальной бумаги (6).

Вопросы для допуска

- (1) Какая соль может образоваться, если использовать избыток щелочи?
- (2) Каким образом должно измениться рН раствора в ходе реакции?
- (3) Какие растворы называются пересыщенными?
- (4) Как можно вызвать выпадение кристаллов из пересыщенного раствора?
- (5) Какой способ для этого можно использовать.
- (6) Чем объясняется такой способ сушки вещества? Что может произойти с кристаллогидратом при нагревании?

Вопросы и задания для обсуждения.

- 1) Какое строение имеет тетраборат-ион? Чем объясняется склонность бора к образованию полимерных структур?
- 2) Составьте уравнение гидролиза тетрабората натрия. Чем объясняются особенности протекания гидролиза солей борных кислот?
- 3) Бура используется при пайке металлов для очистки поверхности металла от оксидов. Приведите пример реакции, которая при этом происходит.

- 4) Запишите уравнения реакции гидролиза тетрабората натрия, объясните особенности его протекания в сравнении с другими солями.
- 5) С какой целью добавляют в стекло тетраборат натрия?
- 6) Какое строение имеют полиборные кислоты? Рассмотрите структурные формулы фрагментов молекул полиборных кислот.
- 7) Вычислите pH раствора 0,5 М раствора гидроксида натрия.

Тетрагидрат пероксобората натрия $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе со щелочью, сконцентрированным раствором пероксида водорода?*

Методика синтеза. В стакан помещают 2-3 г декагидрата тетрабората натрия (буры) и гидроксида натрия (вещества берут в стехиометрическом отношении), приливают воду (на 1 моль буры 150 моль воды), смесь перемешивают до полного растворения **(1)** и к полученному раствору осторожно по каплям приливают 30%-ный раствор пероксида водорода (берут с 2 %-ным избытком) **(2)**. Смесь охлаждают до 0°C **(3)** и оставляют до выпадения кристаллов. Образовавшийся осадок отсасывают на стеклянном фильтре, промывают ледяной водой **(4)**, затем этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, сушат до исчезновения запаха эфира при комнатной температуре, определяют выход и помещают вещество в сухую, плотно закрывающуюся склянку.

Исследование свойств полученного вещества.

Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом. Для этой цели удобно брать каплю его насыщенного раствора вещества.

Испытайте его отношение к действию:

- нагревания (для кристаллов и для водного раствора)
- подкисленных растворов перманганата, иодида и сульфида калия
- щелочного раствора соли хрома (III).

При помощи индикаторной бумаги оцените pH раствора полученного вещества.

Вопросы для допуска

- (1) Запишите уравнение реакции, которая при этом протекает.
- (2) Какая реакция происходит при добавлении пероксида водорода?
- (3) Каким образом можно осуществить эту операцию?
- (4) Что может произойти с веществом в контакте с теплой или горячей водой? Запишите уравнение предполагаемой реакции.

Вопросы и задания для обсуждения

1. На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах вещества.
2. Напишите структурную формулу перексобоорной кислоты.
3. Приведите структурные формулы известных кислот бора.
4. Образованием каких солей может закончиться взаимодействие ортоборной кислоты со щелочами, в зависимости от соотношения реагентов? Составьте уравнения реакций.
5. Приведите структурные формулы пероксокислот, образованных другими элементами. Будут ли обладать эти соединения сходными химическими свойствами?

**Додекагидрат сульфата калия-алюминия (аммония-алюминия),
алюмокалиевые (алюмоаммонийные) квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
 $(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$**

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют соединения алюминия и какие меры предосторожности надо предпринимать при работе с ними? Какую опасность представляет серная кислота? Какова первая помощь при ожогах кислотами?*

Методика синтеза. Для получения квасцов массой 3-4 г в минимальном объеме воды, нагретой до 50°C растворяют (1) необходимые количества сульфата алюминия, сульфата калия (или сульфата аммония соответственно), добавляют 0,5 см³ серной кислоты ($\rho \sim 1,835$ г/см³), разбавленной в отношении 1:1 (2). Горячий раствор, если часть солей не растворилась, фильтруют (3) и охлаждают (4). Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают (5), промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают при 45-50° С (7).

Исследование свойств полученного вещества.

Рассмотрите кристаллы полученного вещества под микроскопом.

С помощью качественных реакций докажите, что в состав полученных квасцов входят ионы K^+ (соответственно, NH_4^+), Al^{3+} , SO_4^{2-} . (8)

В сухой пробирке прокалите кристаллы полученного вещества.

Испытайте отношение раствора полученного вещества к действию:

- раствора аммиака;
- небольшого концентрированного и разбавленного растворов гидроксида натрия;
- раствора карбоната натрия и раствора сульфида натрия или другого щелочного металла (*под тягой!*). Испытайте отношение полученного осадка к действию кислоты и щелочи.

Определите pH раствора квасцов.

Вопросы для допуска.

- (1) Какие справочные данные потребуются для вычисления минимального объема воды, необходимого для растворения указанных солей? Как называются полученные растворы?
- (2) Каким образом производится разбавление серной кислоты?
- (3) Какой способ фильтрования при этом удобно использовать?
- (4) До какой температуры следует охлаждать фильтрат?

- (5) Какой способ фильтрования удобно использовать для отделения значительного количества кристаллов от маточного раствора?
- (6) Что может произойти с полученными кристаллами при нагревании до более высокой температуры?
- (7) Предложите план эксперимента и обсудите его с преподавателем.

Вопросы и задания для обсуждения

1. К какому типу солей относятся квасцы? Согласуются ли с этим результаты качественных реакций?
2. Определите пространственную конфигурацию сульфат-иона.
3. Какова структура квасцов?
4. Почему в данном случае не требуется соблюдать точную концентрацию серной кислоты? Для чего ее используют в синтезе?
5. Объясните результаты испытаний.
6. Составьте уравнение реакции гидролиза алюмокалиевых и алюмоаммонийных квасцов, оцените pH их растворов. В растворе какой соли pH должно быть ниже (если концентрации и температуры растворов одинаковы)?
7. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора алюмокалиевых квасцов с концентрацией 0,1 моль соли в 1 дм³ раствора.
8. Какую массу квасцов и какой объем воды потребуется взять для приготовления 5%-ного раствора в расчете на безводную соль?
9. Почему известны алюмокалиевые и алюмоаммонийные квасцы, но не существует алюмонатриевых? Какие характеристики ионов необходимо сравнить для ответа на этот вопрос?

3.7. Соединения s-элементов II и I групп

Гидроксид натрия

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе со щелочами?*

Методика синтеза. Синтез рассчитан на использование 4÷5 г Na_2CO_3 , или на соответствующую массу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Готовят раствор с массовой долей карбоната натрия 15% и нагревают его до кипения (1). Для приготовления раствора можно использовать как Na_2CO_3 , так и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, что необходимо учитывать в соответствующих расчетах.

Гидроксид кальция, взвешенный с 10%-ным избытком по отношению к теоретически рассчитанному (2), смешивают с водой в фарфоровой чашке до состояния пасты (3). Горячий раствор соды вносят в круглодонную колбу, добавляют к нему пасту из извести, центры кипения (кусочки фарфора) (4). Закрепляют колбу на штативе, подсоединяют обратный холодильник (5), включают подачу воды в холодильник (см. рис. 3.3). Реакционную смесь необходимо нагревать в течение 40÷50 минут, после чего нагревание прекращают, отключают воду и дают содержимому колбы остыть. Реакционную смесь фильтруют на воронке Бюхнера, измеряют объем фильтрата (6). На часовом или предметном стекле проводят пробу на полноту протекания реакции: 1÷2 каплям фильтрата добавляют несколько капель свежеприготовленной известковой воды (7, 8). Сделайте вывод о полноте протекания реакции (9).

5,0 см³ фильтрата разбавляют в 10÷20 раз (используют для этого пипетку и мерную колбу). Разбавленный фильтрат титруют 0,1М раствором соляной кислоты в присутствии индикатора (10) (подробности о проведении процесса титрования см. в практикуме за 1 семестр). Рекомендуемый объем

пробы - 5 см³. По результатам титрования вычисляют массу гидроксида натрия, практически полученную в ходе синтеза.

Исследование свойств полученного вещества. Проверьте отношение раствора щелочи (неразбавленный фильтрат) к раствору сульфата меди (II), оксиду цинка (при нагревании), металлическому цинку (при нагревании).

Вопросы для допуска

- (1) Зачем требуется раствор соды предварительно нагревать?
- (2) Для чего требуется избыток гидроксида кальция?
- (3) Какой цели служит эта операция?
- (4) Какую роль играют центры кипения?
- (5) Зачем нужен в данном синтезе обратный холодильник? Можно ли заменить его прямым холодильником?
- (6) Какая мерная посуда должна быть для этого использована?
- (7) Что называется известковой водой? Что происходит с ней при длительном контакте с воздухом?
- (8) Можно ли в качестве пробы на полноту протекания реакции использовать качественную реакцию на ионы Ca²⁺?
- (9) По каким признакам судят о полноте протекания реакции?
- (10) Какие индикаторы можно использовать в этом случае? Как должна меняться окраска этих индикаторов в точке стехиометричности?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Предложите другой способ определения выхода гидроксида натрия, помимо титрования.
2. Используя значения стандартных энтальпий образования веществ, вычислите тепловой эффект реакции, используемой в синтезе. Для чего требуется нагревание реакционной смеси?

3. Сравните значения K_s (ПР) гидроксида и карбоната кальция. Объясните, почему равновесие процесса смещено в сторону образования карбоната кальция.
4. Объясните, почему перед титрованием фильтрат необходимо разбавить.
5. Можно ли вычислить выход гидроксида натрия косвенным способом: по массе образовавшегося карбоната кальция? Ответ мотивируйте.
6. В каком из 0,25М растворов – гидроксида натрия, гидроксида бария или аммиака - значение pH выше? Ответ подтвердите вычислениями.
7. Вычислите молярную концентрацию гидроксида натрия в его растворе, если известно, что pH раствора равен 12.

Сульфат кальция CaSO_4

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с серной кислотой, с ртутным термометром? При разбавлении серной кислоты нужно лиливать воду к раствору кислоты или наоборот?*

Методика синтеза. Синтез рассчитан на получение 2÷4 г сульфата кальция взаимодействием раствора соли кальция с раствором серной кислоты. Реакцию необходимо проводить в горячем растворе, так как при температуре ниже 66°C из раствора кристаллизуется $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Готовят 1М раствор H_2SO_4 объемом 50 см³ (1) разбавлением концентрированной кислоты ($\rho \approx 1,500 \text{ г/см}^3$) (2) (необходимые вычисления и описание процедуры приготовления разбавления см. в работе «Приготовление раствора заданной концентрации», 1 семестр).

Требуемую навеску $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (вычисленную по уравнению реакции) растворите в воде объемом 20÷25 см³. Если в работе используется техническая соль, раствор следует профильтровать (3). В горячий раствор (температура не ниже 80°C) (4), медленно, частями, вносят вычисленный объем ранее приготовленного 1М раствора серной кислоты, таким образом, чтобы температура реакционной смеси не опускалась ниже

66°C. Избыток 1М раствора серной кислоты сдают лаборанту. Выдерживают реакционную смесь на кипящей водяной бане при помешивании в течение 10 минут, затем дают раствору отстояться и проводят пробу на полноту осаждения ионов кальция. Для этого на предметное стекло наносят 1÷2 капли прозрачного раствора над осадком и добавляют к нему 1÷2 капли 1М H_2SO_4 . Если проба окажется положительной (5), то к реакционной смеси необходимо добавить несколько капель 1М серной кислоты, размешать, дать отстояться и снова провести пробу на полноту осаждения.

Когда проба на полноту осаждения будет отрицательной, осадок фильтруют под вакуумом и промывают на фильтре несколькими порциями горячей (6) дистиллированной воды (общий объем не более 50 см³) (7), подкисленной 1÷2 каплями 1М раствора H_2SO_4 до отрицательной реакции на нитрат- или хлорид-ион (8). Для проведения проверки на полноту промывания капельку фильтрата отбирают с кончика воронки (9). Осадок сушат при температуре 100÷110°C до постоянной массы.

Исследование свойств полученного вещества. Приготовьте насыщенный раствор сульфата кальция. На предметном стекле смешайте 1÷2 прозрачные капли насыщенного раствора соли с 1÷2 каплями:

- хлорида бария;
- фосфата натрия или калия;
- карбоната натрия.

Запишите наблюдаемые явления и объясните их.

Вопросы для допуска

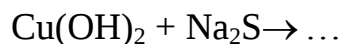
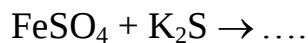
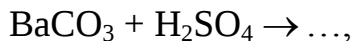
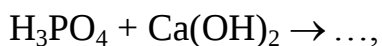
- (1) Какая посуда потребуется для разбавления раствора?
- (2) Каким образом можно измерить плотность раствора? Как, зная плотность раствора, узнать содержание растворенного вещества в этом растворе?

- (3) В данном случае удобнее проводить фильтрование на складчатом фильтре или при пониженном давлении?
- (4) Каким образом контролируют температуру реакционной смеси в ходе выполнения работы? Почему раствор соли перед добавлением кислоты требуется нагревать выше 66°C ?
- (5) Что должно наблюдаться в случае неполного осаждения ионов кальция? В случае полного осаждения?
- (6) Чем вызвана необходимость использования для промывания горячей воды? До какой температуры достаточно ее нагреть?
- (7) Можно ли использовать для промывания больший объем воды?
- (8) Какие качественные реакции используют для обнаружения ионов NO_3^- , Cl^- ? Что должно наблюдаться в случае присутствия этих ионов в фильтрате?
- (9) Почему нельзя брать каплю фильтрата из колбы Бунзена, если проверяется степень промывания осадка?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Почему в данном синтезе нельзя использовать избыток серной кислоты?
2. Почему не используют концентрированную серную кислоту?
3. Почему при разбавлении серной кислоты необходимо кислоту приливать к воде, а не наоборот?
4. Зачем в воду для промывания осадка необходимо добавлять серную кислоту?
5. Пользуясь справочными данными, подтвердите расчетами возможность образования осадка в условиях синтеза.
6. Дайте определения понятиям «ненасыщенный раствор», «насыщенный раствор».
7. Опишите операции, которые необходимо провести для расчета растворимости в моль/дм^3 и г/дм^3 по известному значению K_s (ПР).

8. Какой равновесный процесс происходит в насыщенном растворе CaSO_4 ? Предложите способы смещения равновесия в стороны образования и растворения осадка.
9. Растворимость ортофосфата серебра равна $6,4 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г раствора. Вычислите его K_s (ПР).
10. Выпадет ли осадок при сливании равных объемов 0,0001М нитрата серебра и 0,0004 М хромата калия?
11. Вычислите, какая масса сульфата кальция будет потеряна вследствие растворимости соли при промывании осадка на фильтре водой? Считайте, что в ходе промывания образуется насыщенный раствор соли.
12. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций, укажите, какие из приведенных реакций являются обратимыми, на основании справочных данных сделайте вывод о том, в какую сторону смещено равновесие каждой обратимой реакции:



Декагидрат сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. Какую опасность представляет концентрированная серная кислота? Какие правила следует соблюдать при разбавлении концентрированной серной кислоты? Каковы меры первой помощи при ожогах серной кислотой? Как избежать возможного выброса реакционной смеси при проведении реакции взаимодействия карбоната натрия с серной кислотой?

Методика синтеза. Требуется получить 2,5÷3 г декагидрата сульфата натрия.

Для работы можно использовать как безводный карбонат натрия (кальцинированную соду), так и декагидрат карбоната натрия (кристаллическую соду), поэтому состав соли следует учитывать при проведении расчетов. Индикаторной бумагой измеряют рН раствора соли. Готовят насыщенный при комнатной температуре раствор карбоната натрия (1). 10%-ный раствор серной кислоты, приготовленный разбавлением раствора H_2SO_4 ($\rho \sim 1,50 \text{ г/см}^3$) (2). Раствор кислоты небольшими порциями приливают (3) к насыщенному раствору соды (4) до достижения до слабокислой среды (5). Полученный раствор нагревают до кипения, а затем упаривают досуха в предварительно взвешенной фарфоровой чашке. К полученным кристаллам (6) добавляют воду в расчете 11—12 молей воды на 1 моль соли (7). Эту смесь нагревают до полного растворения соли и затем полученный раствор охлаждают, образовавшийся осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и сушат между листами фильтровальной бумаги (8) до постоянной массы, после чего соль быстро взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой.

Исследование свойств полученного вещества.

Рассмотрите под микроскопом форму кристаллов декагидрата сульфата натрия.

Докажите присутствие в полученном веществе ионов натрия и сульфат-ионов (9).

2-3 кристаллика соли растворите в нескольких каплях воды и измерьте рН полученного раствора.

Испытайте отношение соли к нагреванию (используйте для этого сухую пробирку).

Определите содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате. Для этого прокаливают до постоянной массы фарфоровый тигель (массу определяют с точностью до 0,01 г). Растирают соль в ступке и примерно 1 г мелко растертой соли помещают в тигель, снова взвешивают. Массу взятого

кристаллогидрата вычисляют по разности. Затем тигель помещают на песчаную баню таким образом, чтобы тигель на $\frac{3}{4}$ своей высоты был погружен в песок, и рядом укрепляют термометр так, чтобы конец его находился на уровне дна тигля (рис. 3.5).

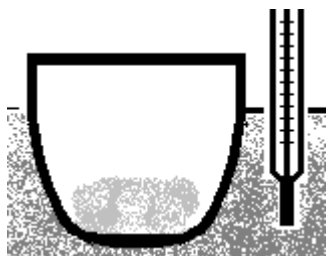


Рис. 3.5 Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате.

Баню нагревают вначале осторожно, не допуская выброса вещества, до температуры ниже температуры разложения безводной соли, и прокаливают тигель в течение 20—30 мин. Горячий тигель вынимают щипцами помещают в эксикатор для охлаждения и затем взвешивают. Чтобы убедиться в том, что вода удалена полностью, вновь помещают тигель в песчаную баню, нагревают 10—15 мин и после охлаждения взвешивают. Операцию повторяют до тех пор, пока по результатам двух определений масса не будет различаться более чем на 0,01 г. По результатам определения вычисляют число молей воды в моле кристаллогидрата.

Вопросы для допуска

- (1) Какие справочные данные потребуется использовать в расчетах, связанных с приготовлением насыщенного раствора? Можно ли приготовить насыщенный раствор без проведения предварительных расчетов?
- (2) Каким образом можно измерить плотность раствора в лаборатории? Каким образом, зная плотность раствора, можно узнать содержание вещества в нем?
- (3) Можно ли прилить к раствору соды сразу всю кислоту?

- (4) Можно ли изменить последовательность смешивания растворов?
- (5) Какие значения pH отвечают слабокислой среде?
- (6) Каков их состав?
- (7) Каким образом можно вычислить объем воды, необходимый для этой операции?
- (8) Почему рекомендуются такие условия сушки?
- (9) Каким образом это можно осуществить?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Какую среду и почему имел исходный раствор карбоната натрия?
2. Почему по окончании реакции среда не должна быть сильнокислой?
3. Почему рекомендуется добавлять воду к соли, полученной выпариванием, именно в таком мольном соотношении (на 1 моль соли 1-12 молей воды)?
4. Декагидрат сульфата натрия следует хранить в плотно закрытых склянках. Что происходит с этой солью при хранении на воздухе?
5. Приведите примеры солей натрия, среда в которых не является нейтральной. Объясните причину такого явления.
6. Соединения натрия, как правило, плавятся без разложения. Чем можно объяснить это свойство соединений натрия?

3.8. Соединения d-элементов

Гидроксид никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с кристаллическими щелочами и с их растворами? Какую опасность представляют соединения никеля?*

Методика синтеза. Работа рассчитана на получение 1,0÷2,0 гидроксида никеля. Для получения гидроксида можно использовать $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Готовят раствор с массовой долей соли никеля (без учета кристаллизационной воды) 8% и раствор с массовой долей гидроксида

натрия 8%. Учтите, что щелочь необходимо брать в количестве, на 10% больше рассчитанного по уравнению реакции (1). При перемешивании, по каплям добавляют раствор гидроксида натрия к раствору соли (2). По окончании прибавления реакция среды в растворе должна быть щелочной. Если она нейтральная или слабокислая (3), то добавляют по каплям дополнительное количество щелочи до pH 10–11. Осадок отделяют от жидкости на центрифуге, промывают водой до отрицательной реакции на сульфат- или хлорид-ионы (4), промывные воды также отделяют на центрифуге. Если нет возможности использовать центрифугу, осадок можно отфильтровать через мелкопористый (№ 16) фильтр Шотта без бумажной прокладки (осадок мелкокристаллический и забивает поры бумаги), промыть водой до отрицательной пробы на сульфат- или хлорид-ионы. Промытый осадок выдерживают на фильтре в вакууме водоструйного насоса, закрыв фильтр резиновой пробкой большого диаметра или куском толстой резины (5), сушат на воздухе до постоянной массы (6).

Исследование свойств полученного вещества.

Испытайте отношение полученного вещества к нагреванию (используйте для этого сухую пробирку), действию 2 М соляной, серной кислот, гидроксида натрия, а также концентрированного раствора аммиака.

Вопросы и задания для допуска

- (1) Для чего нужен избыток гидроксида натрия?
- (2) Можно ли сделать наоборот: приливать раствор соли к раствору щелочи? Для объяснения запишите молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия соли с недостатком и с избытком щелочи.
- (3) По какой причине такое может случиться? Как проконтролировать pH среды?
- (4) Какой реагент следует использовать для обнаружения хлорид-ионов? сульфат-ионов? По какому признаку можно судить о полноте промывания

осадка? Как производится отбор пробы на полноту промывания вещества, если его промывают на фильтре Шотта или на воронке Бюхнера?

(5) Для чего закрывать фильтр? Как определить, что эту операцию можно закончить?

(6) Как убедиться, что сушка закончена?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Запишите уравнение процесса, протекающего в насыщенном растворе гидроксида никеля. Предложите способы смещения этого равновесия в сторону уменьшения растворимости осадка.
2. Используя значение константы растворимости K_s (ПР), вычислите растворимость гидроксида никеля в воде (г/дм^3) значение pH насыщенного раствора Ni(OH)_2 .
3. Используя справочные данные, вычислите значение константы гидролиза, степени гидролиза и pH для 0,1М раствора сульфата никеля.
4. Проявляет ли гидроксид никеля амфотерные свойства?
5. Как можно получить гидроксид никеля (III)? приведите уравнение реакции.
6. Вычислите, при каком значении pH начинается образование гидроксида никеля (II) в растворе с концентрацией ионов никеля 0,2 моль/дм³? Для вычисления используйте значение константы растворимости K_s (ПР).

Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляет концентрированная серная кислота и каковы меры предосторожности при её разбавлении? Какова первая помощь при ожогах кислотами?*

Методика синтеза. Для получения соли Мора железо массой 0,3÷0,5 г растворяют в серной кислоте, потом раствор сульфата железа смешивают с раствором сульфата аммония.

Разбавлением серной кислоты (плотностью около $1,500 \text{ г/см}^3$) готовят 10%-ный раствор H_2SO_4 (1, 2). Кислоту берут с 5%-ным избытком.

Рассчитанное количество мелко нарезанной железной проволоки или порошка железа (3) помещают в колбу и вливают в нее приготовленный раствор кислоты. Колбу закрывают клапаном Бунзена, чтобы предотвратить контакт реакционной смеси с воздухом (4), и нагревают на водяной бане до окончания реакции (5). После этого раствор при необходимости фильтруют (6), фильтрат при необходимости добавляют 1-2 капли серной кислоты до слабокислой среды (7) и упаривают до начала образования пленки кристаллов (8) на поверхности.

Готовят насыщенный горячий раствор сульфата аммония (9) с таким расчетом, чтобы на 1 моль железа приходился 1 моль этой соли. Горячие растворы сульфатов аммония и железа смешивают и оставляют кристаллизоваться (10). Выделившиеся кристаллы фильтруют на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают на фильтровальной бумаге (11).

Исследование свойств полученного вещества

Растворите несколько кристаллов соли в воде, разделите раствор на несколько пробирок:

- при помощи качественных реакций определите присутствие в растворе ионов NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} (12).
- определите pH раствора индикаторной бумагой
- испытайте отношение полученного вещества к действию подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия и/или дихромата калия;
- испытайте отношение полученного вещества к действию раствора сульфида натрия и карбоната натрия.

Вопросы для допуска

(1) Каким образом в данном случае удобно проводить разбавление раствора

- (2) Можно ли использовать более концентрированный раствор серной кислоты?
- (3) Как влияет степень измельчения железа на скорость его растворения?
- (4) Какие реакции могут происходить с железом, сульфатом железа (II) в контакте с воздухом при нагревании?
- (5) По каким признакам следует судить об окончании реакции?
- (6) Какое вещество, возможно, потребуется отфильтровать? Каким способом удобно провести фильтрацию в данном случае?
- (7) Какие значения pH относятся к слабокислой среде?
- (8) Какое вещество находится в растворе?
- (9) Как можно приготовить насыщенный раствор соли?
- (10) При какой температуре выход кристаллов будет больше?
- (11) Что может произойти с солью Мора при нагревании?
- (12) Обсудите с преподавателем план эксперимента.

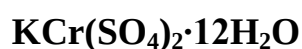
Вопросы и задания для обсуждения

1. Соль Мора следует отнести к солям двойным или комплексным? Как согласуются результаты исследования свойств полученного продукта с Вашим выводом?
2. Почему для изучения свойств соли Мора надо использовать свежеприготовленный образец?
3. Что такое ферриты и где они находят применение?
4. Почему из растворов солей железа (III) не удаётся осадить Fe_2S_3 ?
5. Какие степени окисления характерны для железа и какие кислотно-основные свойства характерны для гидроксидов железа и этих степенях окисления?
6. Составьте уравнения реакции гидролиза сульфата железа (II), рассмотрите возможные способы смещения равновесия этого процесса.
7. Примесь какого соединения может содержаться в полученном растворе сульфата железа вследствие протекания процесса гидролиза? Какой

способ используется в этой работе для предотвращения гидролиза сульфата железа при упаривании фильтрата.

8. Почему соль Мора в целом более устойчива к окислению в водном растворе, чем сульфат железа (II)? Для ответа проанализируйте зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ от pH.

Додекагидрат сульфата калия-хрома (III) (хромокалиевые квасцы)



Меры предосторожности. *Какую опасность представляют вещества, используемые в синтезе и при исследовании: свойства полученного вещества? Какие меры предосторожности нужно применять при работе с ними?*

Методика синтеза. Из дихромата калия массой $1,8 \div 2,2$ г готовят 10%-ный раствор, к которому по каплям (1) добавляют при перемешивании $2,2 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты (2). Полученную смесь охлаждают до 0°C и добавляют к ней по каплям при перемешивании и охлаждении этанол с 20% избытком от теоретически рассчитанного количества (3), следя за изменением окраски (4) и тщательно контролируя температуру, которая не должна превышать 40°C . По окончании реакции (осторожно понюхайте раствор, отметьте запах) раствор помещают в охлаждающую баню, содержащую смесь льда с поваренной солью (5), оставляют до полного выпадения кристаллов (если кристаллы не образуются, в раствор следует внести затравку - 2-3 кристаллика хромокалиевых квасцов). Выделившиеся кристаллы отфильтровывают (используют фильтр Шотта БЕЗ прокладки из фильтровальной бумаги) (6), промывают на фильтре охлажденной до 0°C смесью этанол-вода 1:1, затем чистым этанолом (7), сушат между листами фильтровальной бумаги (8), взвешивают и рассчитывают выход в % от теоретического (9).

Исследование свойств полученного вещества.

Отвесьте четыре порции продукта примерно по 0,1 г и растворите каждую в 2 см³ дистиллированной воды. Измерьте индикаторной бумагой pH раствора, запишите результат. К одному раствору прибавьте по каплям 2 см³ 25% раствора аммиака, ко второму – 5 см³ раствора NaOH с концентрацией 2 моль/дм³, к третьему – 1 см³ концентрированной соляной кислоты, к четвертому – 2 см³ 10% раствора хлорида кальция. Запишите наблюдаемые изменения.

Вопросы и задания для допуска

- (1) Какое оборудование используется для этого?
- (2) Что при этом происходит? Напишите уравнение реакции.
- (3) Напишите уравнение реакции и рассчитайте на основании его необходимое количество этанола, если известно, что спирт в этих условиях главным образом превращается в альдегид. Для расстановки стехиометрических коэффициентов используйте метод полуреакций.
- (4) Как должна измениться окраска в ходе реакции? Почему? По каким внешним признакам можно судить о том, что реакция закончилась?
- (5) Для чего нужна такая охлаждающая смесь? Ответ дайте на основании справочных данных по растворимости хромокалиевых квасцов.
- (6) Почему не используется фильтровальная бумага (что с ней произойдет и почему)?
- (7) Почему кристаллы квасцов нельзя промывать водой?
- (8) Что произойдет при продолжительной сушке хромокалиевых квасцов на воздухе?
- (9) По какому из исходных веществ следует рассчитывать теоретический выход? Почему?

Вопросы и задания для обсуждения

1. К какому классу реакций относятся а) реакция из п. (2) б) реакция из п. (3) данного синтеза? Что является в одной из этих реакций окислителем, а что – восстановителем?

2. В какой среде, судя по соотношению реагентов, протекает реакция из п. (3)?
3. Чем обусловлен запах раствора по окончании реакции?
4. Как можно объяснить изменения, происходящие с раствором хромокалиевых квасцов в п. 2 испытаний? Запишите уравнения возможных реакций. Являются ли, по результатам ваших экспериментов, хромокалиевые квасцы истинным комплексным соединением или двойной солью? На каком основании вы сделали этот вывод?
5. Каково значение pH в растворе хромокалиевых квасцов? Почему? Подтвердите ответ уравнениями реакций гидролиза в ионной форме.
6. В какой среде (кислой или щелочной) наиболее сильно выражены окислительные свойства соединений хрома (VI)? Ответ сопроводите анализом значений стандартных электродных потенциалов соответствующих полуреакций.
7. Реакция, протекающая по схеме
8. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
иногда используется для обнаружения алкоголя в выдыхаемом воздухе. На основании каких изменений судят о наличии алкоголя? Подберите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции методом полуреакций и методом электронного баланса.

Тригидрат *трис*-оксалатохрома калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют для человека гидроксид калия, щавелевая и соляная кислоты, соединения хрома, аммиак? Какие меры требуется предпринимать при ожогах кислотой или щелочью, при вдыхании паров аммиака?*

Методика синтеза. К раствору 4,73 г дигидрата щавелевой кислоты в 40 мл воды добавляют при перемешивании и охлаждении ледяной водой (1) раствор 0,39 г гидроксида калия в 5 мл воды (2). К полученному раствору (иногда

выпадает осадок (3), что не препятствует успешному проведению синтеза) при сильном перемешивании и охлаждении, маленькими порциями, прибавляют 0,95 г тонко растертого бихромата калия (4). По окончании реакции (5) раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане почти досуха и оставляют на холоду для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают (6), промывают на фильтре охлажденной до 0°C смесью этанол-вода 1:1, сушат на воздухе, взвешивают и рассчитывают выход в % от теоретического (7, 8).

Исследование свойств полученного вещества

Примерно 0,1 г продукта, растворите в 2 см³ воды и разделите раствор на несколько пробирок. Проведите реакции полученного раствора с 25%-м раствором аммиака, 2 М раствором NaOH, концентрированной соляной кислотой, 10%-м раствором хлорида кальция. Запишите наблюдаемые изменения.

Примерно 0,1 г полученного вещества прокалите в сухой пробирке в пламени спиртовки. Какие изменения наблюдаются? Запишите. Дайте пробирке остыть и добавьте к содержимому 2 см³ дистиллированной воды. Полностью ли растворилось содержимое? Какого цвета раствор? Измерьте индикаторной бумагой pH этого раствора, запишите результат.

Вопросы для допуска

- (1) Для чего нужно охлаждать реакционную смесь?
- (2) Исходя из молярного соотношения реагентов, установите, какая именно соль образуется, и напишите уравнение реакции.
- (3) Какое вещество может на этой стадии выпасть в осадок?
- (4) Напишите уравнение реакции, если известно, что одним из ее продуктов, кроме целевого вещества, является углекислый газ.
- (5) По каким внешним признакам можно судить о том, что реакция закончилась?
- (6) Какой способ фильтрования используется для отделения продукта и почему?

(7) Рассчитайте теоретический выход продукта реакции.

(8) Какую окраску имеет полученное вами вещество? Чем она обусловлена?

Вопросы и задания для обсуждения

1. К какому классу реакций относятся а) реакция из п. (2) б) реакция из п. (4) данного синтеза? Что является в одной из этих реакций окислителем, а что – восстановителем?

2. В какой среде, судя по соотношению реагентов, протекает реакция из п. (4)?

3. К какому классу веществ принадлежит основной продукт синтеза? Напишите структурную формулу внутренней координационной сферы этого соединения. В какой степени окисления находится в нем хром?

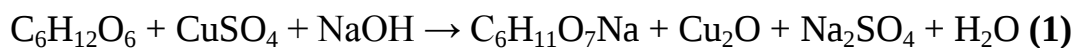
4. Как можно объяснить изменения, происходящие с раствором *трис*-оксалатохрома калия в п. 1 испытаний? Запишите уравнения возможных реакций. Сделайте вывод об устойчивости *трис*-оксалатохрома калия в различных средах. Является ли, по результатам ваших экспериментов, это вещество истинным комплексным соединением или двойной солью? На каком основании вы сделали этот вывод?

5. Обсудите экспериментальные результаты, полученные в п. 2 испытаний (уравнения возможных реакций, объяснение наблюдаемых явлений).

Оксид меди (I) Cu_2O

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения меди? Как надо обращаться с твёрдыми щелочами? Какова первая помощь при ожогах щелочами?

Методика синтеза. В основе синтеза лежит реакция окисления глюкозы в соль глюконовой (D-глюкуроновой) кислоты:



Из медного купороса и воды готовят 20÷30 см³ 10%-ного раствора сульфата меди (плотность 1,085 г/см³). Вносят в него навеску глюкозы (в двукратном избытке по отношению уравнению реакции) и нагревают почти до кипения (2). Растворением в воде кристаллического гидроксида натрия готовят 20%-ный раствор щелочи, также в двукратном количестве по отношению к уравнению реакции. Приготовленный раствор щелочи приливают к горячему раствору сульфата меди и глюкозы, смесь перемешивают, и оставляют на 20÷30 мин при комнатной температуре. Это время необходимо для укрупнения кристаллов, что обычно заметно по изменению окраски осадка. Обычно сначала образуются кристаллы кирпично-оранжевого цвета, через некоторое время приобретает красно-коричневый цвет. Далее осадок фильтруют на воронке Бюхнера или отделяют центрифугированием, промывают горячей дистиллированной до отрицательной реакции на сульфат-ион (3), сушат между листами фильтровальной бумаги до постоянной массы (4).

Исследование свойств полученного вещества.

Все опыты проводят под тягой! (5).

В пять пробирок помещают по щепотке оксида меди (I).

1) В одну пробирку добавляют концентрированную серную кислоту и осторожно нагревают. Изменяется ли окраска раствора или кристаллов? Происходит ли выделение газа?

2) В другую пробирку по каплям приливают концентрированную хлороводородную кислоту. Наблюдают выделение осадка. Добавляют еще несколько капель кислоты. Осадок растворяется.

3) В третью пробирку приливают концентрированный водный раствор аммиака и оставляют пробирку открытой на воздухе. Наблюдают, изменяется ли окраска раствора.

4) В четвертую пробирку приливают концентрированную азотную кислоту. Наблюдают изменение окраски раствора. Чем оно обусловлено? Какой газ выделяется при взаимодействии Cu_2O с концентрированной HNO_3 ?

5) В пятую пробирку приливают концентрированный раствор гидроксида натрия. Что при этом наблюдается?

Испытайте отношение полученного оксида меди к концентрированным растворам серной кислоты, азотной кислоты, гидроксида натрия, аммиака, а также к разбавленным растворам серной и азотной кислоты (6).

Вопросы для толкуса.

- (1) Расставьте коэффициенты методом полуреакций. Какую роль играет глюкоза?
- (2) Для чего необходимо нагревание? Какое вещество можно получить вместо оксида меди, если проводить реакцию при комнатной температуре?
- (3) Каким образом можно обнаружить наличие сульфат-ионов в растворе? Приведите уравнение соответствующей реакции. Каким образом отбирается проба на полноту промывания?
- (4) По какой причине оксид меди (I) не рекомендуется сушить при повышенной температуре?
- (5) Почему исследование свойств продукта синтеза необходимо проводить в вытяжном шкафу?
- (6) Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения проделанных превращений. Сделайте вывод об окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойствах оксида меди (I).

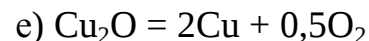
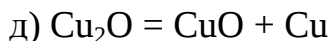
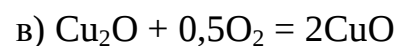
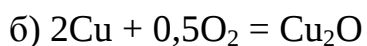
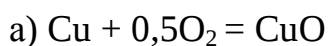
Вопросы и задания для обсуждения.

1. Как называется природное соединение, содержащее в качестве основного

компонента оксид меди (I)?

2. Перечислите области применения Cu_2O .

3. Охарактеризуйте термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях и при высокой температуре следующих процессов (используйте для расчетов значения стандартных термодинамических величин):



4. Какие степени окисления характерны для элементов I(B) - подгруппы? Каковы окислительно-восстановительные свойства соответствующих соединений?

5. Запишите полные электронные конфигурации атома меди и ионов Cu^+ , Cu^{2+} , Cu^{3+} .

6. Чем объясняется склонность соединений меди (I) к диспропорционированию? Приведите примеры реакций.

7. Перечислите известные соединения меди (I).

8. Вычислите растворимость йодида меди (I) в дистиллированной воде (используйте справочные данные).

9. Используя значения стандартных электродных потенциалов, вычислите значение константы равновесия для реакции взаимодействия раствора сульфата меди (II) с железом при температуре 298 К и концентрации соли 0,1 М.

10. Вычислите значение pH раствора, в котором концентрация сульфата меди (II) составляет 0,1 моль/дм³.

11. Вычислите ΔG_{298}^0 для процесса: а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$

б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$.

Моногидрат ацетата меди (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют соединения меди? Как надо обращаться сконцентрированными кислотами? Какова первая помощь при ожогах кислотами? Какую опасность представляют вещества, используемые при исследовании свойств полученного вещества? Какие меры предосторожности нужно применять при работе с ними?*

Методика синтеза. Синтез рассчитан на получение $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ массой 2÷3 г.

В 15 см³ дистиллированной воды растворяют ледяную уксусную кислоту в количестве, примерно в 2 раза большем, чем требуется по уравнению реакции. Раствор нагревают до 60 °С (1) и порциями (2) вносят вычисленную по уравнению реакции навеску карбоната гидроксомеди. По окончании реакции (3) раствор фильтруют в горячем состоянии (4), переносят в фарфоровую чашку и упаривают (в вытяжном шкафу!) (5) до появления кристаллов на поверхности. Раствор охлаждают в кристаллизаторе с ледяной водой, осадок отфильтровывают под вакуумом, промывают на фильтре охлажденной до 0 °С смесью этанол-вода (1:1) (6), затем чистым этанолом, сушат на воздухе, взвешивают и рассчитывают выход в % от теоретического (7).

Исследование свойств полученного вещества. Примерно 0,1 г полученной соли растворите в воде объемом 2 см³, раствор разлейте на несколько пробирок. Измерьте индикаторной бумагой pH раствора. К одному раствору прибавьте по каплям 25%-й раствор аммиака, ко второму – 2 М NaOH, к третьему – раствор NaOH с концентрацией 10 моль/дм³. Испытайте также отношение раствора ацетата меди к раствору гидрокарбоната натрия и раствору фосфата натрия. Запишите все наблюдаемые явления, составьте уравнения соответствующих реакций.

Вопросы для допуска

- (1) Каким образом можно измерить температуру раствора?
- (2) Почему вносят соль именно порциями?
- (3) По каким признакам можно судить об окончании реакции?
- (4) Какое оборудование используется для горячего фильтрования и как оно проводится?
- (5) Почему нужно упаривать раствор в вытяжном шкафу?
- (6) Почему требуется охлаждение раствора?
- (7) По какому из исходных веществ и почему следует рассчитывать теоретический выход?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Чем обусловлена окраска полученного вами вещества?
2. По каким причинам реакцию проводят при нагревании?
3. Запишите уравнение реакции гидролиза ацетата меди. Используя справочные данные оцените, кислая или щелочная среда в растворе этой соли.
4. Какие факторы позволяют сместить равновесие процесса гидролиза? Использование какого из этих факторов позволяет избежать образования в ходе проведения синтеза примесей – продуктов гидролиза?
5. Почему выпаривание и фильтрация требуется проводить в вытяжном шкафу?
6. Почему для синтеза используют значительный (2-кратный) избыток уксусной кислоты?
7. Как можно было бы химическим путем доказать наличие анионов летучей органической кислоты (уксусной) в составе продукта реакции? Предложите план эксперимента.

Оксид хрома (III) Cr_2O_3

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с соединениями хрома и серы? Где требуется проводить реакцию?*

Методика синтеза. Синтез рассчитан на использование 1,5÷2 г дихромата калия.

Оксид хрома (III) получают восстановлением дихромата калия серой. По уравнению реакции вычисляют массы исходных веществ с учетом того, что серу необходимо взять в трехкратном избытке (1) по отношению к стехиометрическому количеству. Навески дихромата калия и серы измельчают (2), тщательно смешивают и помещают в сухой тигель (3). Собирают прибор для проведения реакции: на штативе закрепляют кольцо, на которое помещают фарфоровый треугольник, служащий подставкой для тигля. Нагревают тигель в пламени спиртовки, пока не загорится сера (4) и реакционная смесь в тигле не начнет увеличиваться в объеме (эффект вулкана), после чего нагревание прекращают. После окончания реакции (5) и охлаждения тигля до комнатной температуры его содержимое переносят в ступку и растирают с небольшим количеством воды (6), после чего суспензию фильтруют под вакуумом, промывают водой (7) и сушат до постоянной массы (8).

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте отношение полученного оксида хрома к концентрированным и разбавленным растворам соляной кислоты, серной кислоты, гидроксида натрия и аммиака. На основании наблюдений составьте уравнения реакций и сделайте вывод о кислотно-основном характере оксида.

Вопросы для допуска

- (1) Для чего требуется столь значительный избыток серы?
- (2) С какой целью проводится измельчение? Какая посуда для этого нужна?
- (3) Что может произойти, если использовать влажный тигель?
- (4) Составьте уравнение соответствующей реакции.
- (5) По каким признакам можно в данном случае судить об окончании реакции?
- (6) С какой целью проводится эта операция?

- (7) Какую качественную реакцию можно использовать для контроля промывания осадка? Запишите ее уравнение в ионно-молекулярной форме.
- (8) Предложите температурный режим сушки.

Вопросы и задания для обсуждения

1. Реакция взаимодействия дихромата калия с серой является экзо- или эндотермической? Ответ подтвердите вычислением изменения энтальпии процесса на основании справочных данных.
2. Используя стандартные термодинамические характеристики веществ, вычислите, при каких значениях температур самопроизвольное взаимодействие серы с дихроматом калия термодинамически выгодно. Для чего требуется нагревание реакционной смеси?
3. Составьте выражение для скорости гетерогенной реакции, используемой в синтезе (т. е. составьте основное уравнение химической кинетики). Какие приемы были использованы для ускорения процесса?
4. В какой среде (кислой или щелочной) наиболее сильно выражены восстановительные свойства соединений хрома (III)? Ответ сопроводите анализом значений стандартных электродных потенциалов соответствующих полуреакций.
5. В промышленности оксид хрома (III) получают восстановлением дихромата калия коксом (одна из форм графита). Вычислите, в каком интервале температур возможно самопроизвольное протекание этого процесса.
6. Запишите формулы известных оксидов хрома и их гидратов. Проанализируйте, как зависят кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства указанных соединений от степени окисления хрома.
7. Почему нельзя измельчать в ступке смесь дихромата калия и серы?

8. Какова структурная формула пероксида хрома? Как его можно получить?

9. Как влияет нагревание на реакционную способность оксида хрома?

Хромат калия K_2CrO_4

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют твёрдые щелочи? Какие меры предосторожности надо соблюдать при работе с твёрдыми щелочами? Какова первая помощь при ожогах щелочами? Какую опасность представляет дихромат калия?*

Из дихромата калия массой $1 \div 1,5$ в фарфоровой чашке готовят раствор, насыщенный при комнатной температуре (1). Отдельно готовят 20%-ный раствор КОН или насыщенный раствор $KHCO_3$. При приготовлении следует учесть, что любое из этих веществ следует брать в двухкратном избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Раствор щелочи (или гидрокарбоната) порциями при помешивании (2) приливают к раствору дихромата до достижения слабощелочной реакции среды (3), что сопровождается изменением окраски раствора (4).

Раствор выпаривают на плитке до появления кристаллов, после чего охлаждают в смеси воды со льдом (5). Полученные кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в сушильном шкафу при $100 - 105^\circ C$.

Исследование полученного вещества

Рассмотрите полученные кристаллы под микроскопом, отметьте их цвет и форму.

Докажите, что полученное вещество содержит ионы K^+ и CrO_4^{2-} (6).

Испытайте отношение раствора полученного вещества к действию:

- разбавленных и концентрированных растворов серной и соляной серной кислот (при комнатной температуре и при нагревании, *под тягой!*);
- сульфита натрия в сернокислой, нейтральной и щелочной средах;

- растворов сульфида и иодида натрия (или другого щелочного металла)
- подкисленного раствора пероксида водорода в присутствии небольшого количества диэтилового эфира
- раствора хлорида бария
- раствора нитрата свинца

Подкислите раствор хромата калия серной кислотой и бросьте туда небольшую гранулу цинка.

Демонстрационный эксперимент. *Опыт проводят под тягой!*
Тщательно перемешивают 1 г тонко измельченного (защитная маска!) хромата калия и 0,16 г сахарной пудры. Смесь помещают на железный лист, добавляют несколько капель этилового спирта и осторожно поджигают. Прокомментируйте проведенный опыт.

Вопросы для обсуждения

- (1) Опишите процедуру приготовления насыщенного раствора дихромата калия.
- (2) Для чего рекомендуется смешивать растворы постепенно? Как может повлиять слишком большой избыток приливаемого раствора на состав полученных продуктов?
- (3) Какие значения pH указывают на слабощелочную реакцию среды? каким образом можно измерить pH раствора?
- (4) Каким образом должна измениться окраска раствора?
- (5) Как влияет температура кристаллизации на выход продукта?
- (6) При помощи каких качественных реакций можно обнаружить эти ионы? Обсудите план эксперимента с преподавателем.

Вопросы и задания для обсуждения.

1. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства гидроксидов хрома в зависимости от степени его окисления?
2. Напишите структурную формулу дихромат- и хромат-анионов. С

помощью уравнения Нернста проиллюстрируйте, как изменяются окислительные свойства дихромат-аниона в зависимости от кислотности среды.

3. Объясните, почему водные растворы дихромата калия имеют кислую среду, а хромата – щелочную? Напишите уравнения реакций, определяющих среду растворов этих солей.
4. Укажите, какую среду (кислую, нейтральную или щелочную) имеют растворы $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ответ подтвердите сравнением констант гидролиза соответствующих ионов.
5. В водных растворах хромата натрия и дихромата натрия присутствуют одновременно дихромат- и хромат-ионы. Укажите способы смещения равновесия в сторону образования одного из ионов и напишите уравнения реакций.
6. Почему, если в раствор хромата натрия вводить под давлением CO_2 , то образуется дихромат? Напишите уравнение процесса.

Оксид марганца (II) MnC_2O_4

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют вещества, используемые при проведении синтеза и исследовании свойств продукта? Каковы меры предосторожности при проведении операций, которые могут сопровождаться выделением больших количеств газов?*

Методика синтеза. Из перманганата калия массой 0,5-1,5 г готовят насыщенный при 60 °С раствор (1). Отдельно готовят насыщенный при той же температуре раствор щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), с учетом 10%-ного избытка по сравнению с уравнением реакции (2).

К горячему раствору щавелевой кислоты при постоянном перемешивании и нагревании по каплям приливают раствор перманганата калия (3). Реакция является автокаталитической, поэтому каждую последующую каплю раствора перманганата нужно добавлять к раствору

щавелевой кислоты только после его обесцвечивания (4). Полученную смесь переносят в колбу, закрывают ее пробкой с клапаном Бунзена (5), и оставляют на некоторое время. Образовавшийся осадок промывают несколько раз водой методом декантации, затем фильтруют на воронке Бюхнера, сушат при температуре не выше 100 °С до постоянной массы.

Исследование свойств полученного вещества.

Отметьте цвет вещества.

Испытайте его отношение к:

- нагреванию
- действию разбавленных и концентрированных азотной и серной кислот при комнатной температуре и при нагревании
- действию растворов щелочей, аммиака
- действию окислителя (подберите самостоятельно) в нейтральной и щелочной средах.

Вопросы для допуска

- (1) Какие справочные данные нужно использовать для приготовления насыщенного раствора.
- (2) Составьте уравнение реакции, укажите роль перманганата калия, щавелевой кислоты.
- (3) Предложите схему прибора для проведения этой операции. Как поддерживать температуру на уровне 60°С в ходе синтеза?
- (4) Можно ли изменить порядок сливания растворов? Почему берется избыток кислоты?
- (5) Каково назначение клапана Бунзена?

Вопросы и задания для обсуждения

1. На основании проведенного исследования свойств вещества сделайте вывод о его термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах. Чем обусловлены последние?

2. На основании уравнения Нернста для полуреакции восстановления перманганат-ионов в кислой среде предскажите, как будет меняться окислительная способность перманганат-ионов с повышением pH.
3. Какие реакции называются автокаталитическими? Каковы особенности изменения скорости таких реакций со временем? Какая именно частица и почему обладает автокаталитическими свойствами в данной реакции?
4. По величине константы растворимости (произведения растворимости) оксалата марганца вычислите растворимость этой соли в г/дм³ раствора. С учетом полученных данных оцените примерные потери синтезируемого вещества в маточном растворе вследствие его растворимости.
5. По справочным данным предположите, кислой или щелочной должна быть среда в насыщенном растворе оксалата марганца.

Тетрахлорцинкат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляет концентрированная соляная кислота? Какова первая помощь при ожогах кислотами? Какова первая помощь при отравлении аммиаком?*

Методика синтеза. Требуется получить тетрахлорцинкат аммония массой 2÷3 г.

Взвешивают гранулы металлического цинка и вносят их в коническую колбу емкостью 100 см³. Поскольку процесс растворения цинка в концентрированной соляной кислоте протекает очень бурно, что может привести к разбрызгиванию раствора и испарению кислоты, то сначала к цинку приливают 1÷2 см³ воды и затем осторожно небольшими порциями кислоту ($w \approx 36\%$). При этом следует учесть, что кислоту требуется взять в объеме, точно в два раза больше рассчитанного по реакции образования средней соли (1).

В данной работе используют концентрированную соляную кислоту, поэтому перед работой необходимо уточнить содержание HCl в растворе (2). Если массовая доля HCl в растворе не будет равна 36%, в расчеты следует внести поправки. Если в конце реакции растворение цинка происходит очень медленно, то следует добавить 1÷2 капли 0,5 М раствора CuCl_2 (3).

Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр для отделения частиц примесей, оставшихся после растворения цинка (4).

К фильтрату приливают концентрированный водный раствор аммиака ($w \approx 25\%$) в объеме, необходимом для нейтрализации избыточной HCl . Поскольку аммиак летуч, то непосредственно перед работой уточните содержание NH_3 в растворе таким же способом, как и в случае с кислотой, при необходимости внося поправки в вычисления. Если раствор при этом мутнеет (5), значит, водного раствора аммиака взято больше, чем следует. В этом случае по каплям добавляют хлороводородную кислоту до растворения осадка.

Раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до выделения кристаллов. Дают раствору охладиться, что вызывает дальнейшую кристаллизацию. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат в сушильном шкафу при 100°C и взвешивают.

Исследование свойств полученного вещества

- 1) Проведите с полученным веществом качественные реакции на ионы NH_4^+ , Zn^{2+} , Cl^- (6).
- 2) Рассмотрите кристаллы полученного вещества под микроскопом.
- 3) Испытайте отношение полученного соединения к действию:
 - небольшого количества и избытка раствора щёлочи;
 - небольшого количества и избытка раствора аммиака.
- 4) Измерьте pH раствора полученного вещества.

Вопросы для допуска

- (1) Какое координационное соединение может образоваться в этом случае?
Запишите уравнение реакции.
- (2) Каким способом можно определить концентрацию вещества в растворе?
Что для этого требуется измерить?
- (3) Какая реакция при этом происходит? По какому признаку можно определить, что хлорида меди добавлено слишком много, и синтез придется выполнять заново?
- (4) Какие нерастворимые вещества при этом отфильтровываются?
- (5) Какое вещество при этом выпадает в осадок?
- (6) Обсудите с преподавателем, какие реакции для этого следует использовать.

Вопросы и задания для обсуждения

- 1) Какие выводы можно сделать на основании результатов исследования свойств вещества? По каким признакам соединение относят к двойным или к комплексным солям?
- 2) Рассмотрите с позиций теории ВС геометрическое строение тетрахлорцинкат-иона. Какова природа связи в этой частице?
- 3) Напишите уравнения диссоциации полученного соединения. Запишите выражение для константы нестойкости и найдите в справочнике её значение.
- 4) Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксида цинка. Ответ сопроводите уравнениями соответствующих реакций.
- 5) Отличаются ли продукты взаимодействия солей цинка с концентрированными растворами щелочи и аммиака? Ответ подтвердите уравнениями реакций и значениями констант устойчивости соответствующих соединений.
- 6) Запишите уравнение гидролиза хлорида цинка, вычислите константу гидролиза.
- 7) Исходя из строения атома цинка, объясните, почему для этого элемента характерна степень окисления +2?

- 8) С помощью электродных потенциалов определите, возможно ли растворение цинка в щёлочи в стандартных условиях.
- 9) Почему под конец реакция растворения цинка в кислоте сильно замедляется? Какие факторы используются для того, чтобы ускорить процесс растворения?

Дигидрат ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными кислотами? Где требуется проводить реакцию?*

Методика синтеза. Для синтеза используют оксид цинка массой 1,0÷1,5 г. При расчете следует учесть, что ZnO берется с 15-20% избытком по отношению к требуемому по уравнению реакции количеству. Из ледяной (т. е. стопроцентной) ($\rho = 1,0497 \text{ г/см}^3$) уксусной кислоты готовят раствор с массовой долей 20%. (1).

Навеску оксида цинка порциями вносят в нагретый до 75°C раствор уксусной кислоты. Раствор отфильтровывают в горячем состоянии, (2) добавляют несколько капель раствора пероксида водорода с массовой долей 30%, нагревают до кипения (3) и добавляют небольшое количество (0,04–0,05 г) карбоната цинка (4). Смесь кипятят 5 минут, затем 30-40 минут нагревают на водяной бане и фильтруют в горячем состоянии. Фильтрат подкисляют уксусной кислотой до слабого запаха (5), переносят в фарфоровую чашку и упаривают (*под тягой!*) на водяной бане до появления кристаллической пленки на поверхности, после чего охлаждают ледяной водой. Выпавшие кристаллы при необходимости фильтруют под вакуумом и сушат между листами фильтровальной бумаги (6).

Исследование свойств полученного вещества

Примерно 0,1 г продукта растворите в 2 см^3 дистиллированной воды. Измерьте универсальным индикатором pH раствора.

Испытайте отношение этого раствора к действию:

- раствора гидроксида натрия (добавлять по каплям!)
- раствора аммиака с массовой долей 25%
- раствора карбоната натрия с массовой долей 10%
- концентрированной серной кислоты (при комнатной температуре и при нагревании). В случае нагревания на краю пробирки укрепите смоченную дистиллированной водой индикаторную бумажку

Вопросы для допуска

- (1) Проведите необходимые вычисления и опишите процедуру приготовления нужной для проведения работы порции раствора уксусной кислоты.
- (2) Каким образом обычно проводят горячее фильтрование? Какое вещество останется на фильтре?
- (3) Протекание какой реакции возможно в случае наличия в оксиде цинка примеси цинка?
- (4) Какая реакция возможна в этом случае?
- (5) С какой целью проводится эта операция?
- (6) Что может происходить с кристаллогидратом при нагревании? Запишите уравнение возможной реакции.

Вопросы и задания для обсуждения

1. Запишите электронные формулы атома цинка и катиона цинка.
2. Запишите уравнение процесса гидролиза полученной соли, предложите способы смещения равновесия этого процесса вправо и влево.
3. Протекание гидролиза может привести к загрязнению получаемой соли продуктами ее гидролиза. Какой прием используется в этой работе для предотвращения появления этой примеси при упаривании раствора ацетата цинка?
4. К раствору соли цинка по каплям добавляют раствор щелочи до значительного ее избытка. Какие вещества и в какой

- последовательности при этом образуются? Запишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.
5. К раствору щелочи по каплям добавляют раствор соли цинка до значительного избытка соли. Какие вещества и в какой последовательности при этом образуются? Запишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.
6. На основании справочных данных объясните реакцию среды в растворе ацетата цинка.

Хлорид гексаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Меры предосторожности. *Какую опасность представляют соли кобальта, концентрированный раствор аммиака и концентрированная соляная кислота? Какова первая помощь при отравлении этими веществами?*

Методика синтеза. Работа рассчитана на получение 2-3 г продукта.

Соли $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl , взятые в мольном соотношении 1:3 помещают в коническую колбу, добавляют дистиллированную воду массой в 1,15 раз меньшей, чем сумма навесок солей, и тщательно размешивают. Часть солей при этом не растворяется.

В колбу вливают такой объем 25%-ного раствора аммиака (1), чтобы количество вещества аммиака было в 7 раз больше, чем количество вещества гексагидрата хлорида кобальта, и добавляют 0,5 г активированного угля (2), растертого в ступке (3).

Затем готовят 13%-ный раствор KMnO_4 исходя из того, что количество вещества перманганата калия должно превышать количество вещества соли кобальта в 1,65 раз. Перманганата калия можно растворять при нагревании (4). Готовый раствор перманганата вливают в колбу с полученной смесью и нагревают на плитке приблизительно до 90°C и нейтрализуют 2 М раствором соляной кислоты (5). Количество вещества соляной кислоты, содержащейся в растворе, должно быть равно количеству вещества исходной соли кобальта.

Нейтрализованную смесь снова нагревают до 90°C и горячую фильтруют на воронке Бюхнера.

К собранному фильтрату добавляют концентрированную соляную кислоту в объёме, в 2,5 раза большем, чем требовалось воды для растворения исходных навесок солей, и раствор охлаждают в кристаллизаторе с ледяной водой (6). Осадок отфильтровывают под вакуумом, промывают небольшим количеством воды (или этилового спирта) и сушат в сушильном шкафу при 80—100° С.

Исследование свойств полученного вещества

Отметьте цвет кристаллов.

Испытайте отношение вещества к действию:

- концентрированных и разбавленных растворов серной кислоты;
- раствора щёлочи;
- раствора нитрата серебра;
- нагреванию

Вопросы для допуска

- (1) Составьте уравнение протекающей при этом реакции.
- (2) Какую роль играет активированный уголь?
- (3) Для чего требуется измельчение угля?
- (4) Нагревание в данном случае требуется для улучшения растворимости соли или для ускорения процесса растворения?
- (5) Запишите уравнение протекающей при этом реакции, укажите роль перманганата калия и соляной кислоты.
- (6) С какой целью рекомендуется охлаждение до нулевой температуры?

Вопросы и задания для обсуждения

1. На какие ионы диссоциирует полученная комплексная соль в водном растворе? Напишите выражение константы нестойкости комплексного

иона.

2. Какова природа связи между ионом-комплексообразователем и лигандами?
3. Найдите в справочнике значения констант нестойкости ионов амминокомплексов кобальта (II) и кобальта (III). Сделайте вывод об их относительной устойчивости.
4. Исходя из значения констант нестойкости, вычислите значения констант устойчивости.
5. Можно ли предсказать, какой из двух ионов амминокомплексов - кобальта (II) и кобальта (III) – будет более прочным только на основании их состава и строения, не рассматривая значения констант устойчивости.
6. Перечислите известные соединения Co^{3+} . Будут ли эти соединения проявлять окислительные свойства?

Хлорид гексамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с аммиаком, соединениями никеля?*

Методика синтеза. В качестве исходного вещества можно использовать $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой $2 \div 2,5$ г.

Взвешивают соль никеля и хлорид аммония. Учтите, что хлорид аммония требуется взять с 5%-ным избытком по отношению к уравнению реакции (1). Соли измельчите в ступке по отдельности, затем смешайте и разотрите еще раз смесь (если используется нитрат никеля, то при растирании смеси солей в ступке может стать жидкой) (2). Содержимое ступки вносят в стакан с концентрированным раствором аммиака ($w = 25\%$), взятым с 50%-ным избытком по отношению к теоретически необходимому (3), размешивают стеклянной палочкой. Выпавший осадок (отметьте цвет кристаллов) отфильтровывают, промывают 1-2 раза

аммиачным раствором хлорида аммония (приготовленного смешиванием равных объемов концентрированного объема аммиака и насыщенного раствора хлорида аммония) (4), смесью этилового спирта и концентрированного раствора аммиака, наконец, чистым этиловым спиртом. Сушат вещество при температуре не выше 40°C (5). Отмечают цвет кристаллов после высушивания.

Исследование свойств полученного вещества.

Испытайте отношение полученного вещества к нагреванию, к действию воды (кипячение в течение 10 минут), концентрированных соляной и серной кислот, растворов щелочи, нитрата серебра. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите выражение константы нестойкости иона гексаамминникеля (II) и найдите в справочнике ее величину

Вопросы для допуска

- (1) Составьте уравнение реакции с учетом того, что в ней участвуют три исходных вещества.
- (2) Как влияет эта операция на протекание реакции?
- (3) Как влияет избыток аммиака и его концентрация в растворе на выход продукта?
- (4) Каким образом готовят насыщенные растворы? Какие справочные данные для этого понадобятся?
- (5) По каким признакам можно судить о том, что вещество при высушивании не подверглось частичному разложению?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Вычислите ΔG_{298}^0 процесса диссоциации иона гексаамминникеля.
2. Используя метод валентных связей, рассмотрите геометрическое строение иона гексаамминникеля (II).

3. Запишите уравнения электролитической диссоциации полученной соли. Рассмотрите способы смещения равновесия вторичной диссоциации в сторону увеличения концентрации комплексного иона.
4. Почему при синтезе комплексных соединений, лиганд, как правило, берут в значительном избытке по отношению к стехиометрическому количеству?
5. Вычислите концентрацию ионов Ni^{2+} в 0,1 М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.
6. Вычислите концентрацию ионов Ni^{2+} в 0,1 М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, содержащем избыточный аммиак в количестве 1 моль на 1 дм^3 раствора.

Моногидрат сульфата тетрааммиамеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Меры предосторожности. *Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с аммиаком, соединениями меди (II), диэтиловым эфиром?*

Методика синтеза. Синтез рассчитан на получение конечного продукта массой 1,5-2,5 г.

Пентагидрат сульфата меди (II) растирают в порошок **(1)** и растворяют в растворе аммиака с массовой долей NH_3 20÷25% **(2)**, в 1,5-кратном избытке по отношению к уравнению реакции **(3, 4)**. К полученному раствору добавляют равный объем этилового спирта. Смесь охлаждают до 0°C. Выпавшие кристаллы отделяют **(5)**, промывают смесью спирта с раствором аммиака (объемное соотношение 1:1), затем этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и сушат при 50÷60 °C **(6)**. Отметьте цвет кристаллов до и после высушивания.

Исследование свойств полученного вещества.

Испытайте отношение кристаллов полученного вещества к нагреванию, действию воды, концентрированных соляной и серной кислот при комнатной

температуре и нагревании. Далее приготовьте раствор примерно 0.1 г вещества в 2 см³ воды и испытайте отношение этого раствора к действию 2М раствора щелочи, растворов хлорида бария, сульфида натрия, фосфата натрия. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Вопросы для допуска

- (1) Какая лабораторная посуда используется для растирания твердых веществ?
- (2) Какие способы можно использовать в лаборатории для быстрого определения содержания вещества в растворе? Какой из них вы будете использовать в данной работе, чтобы определить массовую долю аммиака в исходном растворе?
- (3) Как проверить, действительно ли аммиак взят в избытке?
- (4) По какому признаку можно определить, что реакция завершилась?
- (5) Какой способ следует использовать для отделения выпавших кристаллов от раствора?
- (6) Как обеспечить такую температуру сушки?

Вопросы и задания для обсуждения

1. Для чего необходимо измельчение сульфата меди перед проведением синтеза?
2. Почему рекомендуется охлаждать реакционную смесь до 0°C?
3. Почему рекомендуется сушить сульфат тетраамминмеди (II) при относительно невысокой температуре?
4. Рассмотрите строение молекулы аммиака, используя метод валентных связей. Чем объясняется способность аммиака входить в состав внутренней сферы комплексных соединений?
5. Запишите ионно-молекулярное уравнение реакции получения сульфата тетраамминмеди (II) и на его основании составьте кинетическое

- уравнение для этой реакции. Какие факторы оказывают влияние на ее скорость? Какие из них используются для ускорения реакции в ходе данного синтеза?
6. Запишите уравнение электролитической диссоциации сульфата тетраамминмеди (II). Объясните, каким образом можно сместить равновесие диссоциации в сторону образования комплексного соединения? Какой из этих приемов позволяет увеличить выход продукта в данном синтезе?
 7. Напишите выражение для константы нестойкости тетраамминмеди (II) и найдите в справочнике величину константы. Рассчитайте с помощью этой величины равновесную концентрацию ионов меди а) в 0,1М растворе сульфата тетраамминмеди (II); б) в 0,1М растворе сульфата тетраамминмеди (II) содержащем 1моль свободного аммиака в 1 дм³ раствора.
 8. От чего зависит, выпадет или не выпадет осадок труднорастворимой соли при добавлении соответствующего аниона к раствору координационного соединения? Объясните результаты испытаний с раствором щелочи, сульфида натрия и фосфата натрия, пользуясь данными ваших расчетов (см. п. 6) и справочными величинами констант растворимости соответствующих солей меди.

Литература

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2002. – 743 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1998. – 704 с.
3. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1992. – 592 с.
4. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Василевская Е. И. Неорганический синтез. Мн.: «Універсітэцкае», 2000. – 224 с.
5. Волков Е. Н., Жарский И. М. Большой химический справочник. Мн.: «Современная школа», 2005. – 608 с.

Содержание

Введение.....	2
1. Основные требования техники безопасности и правила работы.....	6
1.1. Общие принципы и рекомендации	6
1.2. Некоторые правила работы с веществами	8
2. Оборудование и основные операции, используемые для проведения синтеза и разделения веществ	10
2.1. Общие замечания.....	10
2.2. Глоссарий химической посуды и оборудования	11
2.2.1. Посуда для измерения объемов.....	11
2.2.2. Посуда и оборудование для подготовки веществ к синтезу и проведения химических реакций.....	13
2.2.3. Посуда для выделения и очистки веществ.....	17
2.3. Некоторые методы и приемы работы	21
2.3.1. Промывка осадка методом декантации	21
2.3.2. Центрифугирование	21
2.3.3. Перекристаллизация.....	22
3. Методики синтезов.....	28
3.1. Водород и его соединения	28
Водород H_2	28
3.2. Соединения p-элементов VII группы	31
Иод I_2	31
Хлороводородная кислота HCl	34
3.3. Соединения p-элементов VI группы	38
Кислород O_2	38
Октагидрат пероксида бария $BaO_2 \cdot 8H_2O$	42
Пентагидрат тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	45
Гептагидрат сульфата железа (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	48
Гептагидрат сульфата кобальта (II) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	50
Гептагидрат сульфата никеля (II) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	51
3.4. Соединения p-элементов V группы	54
Цинкаммонийфосфат NH_4ZnPO_4	54
Гексагидрат нитрата железа (II) $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	55
Дигидрофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$	57
3.5. Соединения p-элементов IV группы.....	59
Карбонат гидроксомеди (II) $(CuOH)_2CO_3$	59
Карбонат кобальта (II) $CoCO_3$	64
Карбонаты цинка и марганца (II) $ZnCO_3, MnCO_3$	66
Кремний Si	68
Оксид олова (IV) SnO_2	70
3.6. Соединения p-элементов III группы	72
Декагидрат тетрабората натрия (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	74
Тетрагидрат пероксобората натрия $NaBO_3 \cdot 4H_2O$	76
Додекагидрат сульфата калия-алюминия (аммония-алюминия), алюмокалиевые (алюмоаммонийные) квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	77
3.7. Соединения s-элементов II и I групп	80
Гидроксид натрия.....	80
Сульфат кальция $CaSO_4$	82
Декагидрат сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	85

3.8. Соединения d-элементов	88
Гидроксид никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$	88
Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90
Додекагидрат сульфата калия-хрома (III) (хромокалиевые квасцы) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	93
Тригидрат <i>трис</i> -оксалатохромита калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	95
Оксид меди (I) Cu_2O	97
Моногидрат ацетата меди (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	101
Оксид хрома (III) Cr_2O_3	102
Хромат калия K_2CrO_4	105
Оксалат марганца (II) MnC_2O_4	107
Тетрахлорцинкат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$	109
Дигидрат ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112
Хлорид гексаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	114
Хлорид гексаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	116
Моногидрат сульфата тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	118
Литература	121
Содержание	122
Приложение. Образец протокола с указаниями по его заполнению	124
УДК	127
ББК	127
<i>Рецензенты:</i> кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии БГУ А. П.	
<i>Подтероб;</i> кандидат химических наук, доцент кафедры химии БГПУ Л. С. Новиков.	
	127

Приложение. Образец протокола с указаниями по его заполнению

(приведены мелким шрифтом, курсивом)

УО «Белорусский педагогический университет им. М. Танка»
Лабораторный практикум по неорганической химии

студента _____ группы факультета естествознания отделения «Биология. Химия»

Ф. И. О.

Название лабораторной работы

Формула синтезируемого вещества _____, его масса: _____ г
(Задание получают у преподавателя)

Свойства веществ, используемых в синтезе	Меры предосторожности
<i>Перечислить: формулы веществ, молярные массы, указать: агрегатное состояние, цвет, отношение к воде, к воздуху, степень опасности.</i>	<i>Кратко перечислить меры предосторожности, которые требуется соблюдать при работе с реактивами и оборудованием, используемыми в данном синтезе.</i>
Схемы приборов, используемых в синтезе	Перечень необходимой посуды и реактивов
<i>Изобразить схемы (чертежи) приборов, которые необходимо собирать самостоятельно, с указанием всех составных частей. Например, прибор для фильтрования:</i>	<i>Реактивы – в виде химических формул, посуду – с указанием количества и вместимости</i>

Уравнения реакций, лежащих в основе синтеза, расчеты

В этом разделе необходимо записать уравнения реакций, лежащих в основе синтеза, и провести все необходимые вычисления. Например, вычислить массы исходных веществ, учесть их избыток, если это указано в прописи синтеза, вычислить объемы растворов, необходимых для проведения работы.

Перечень операций в ходе синтеза (с указанием количеств и формул веществ и посуды)

Здесь все предложения начинаются с глагола в повелительном наклонении, например:

- 1. Взвесить 2,34 г NiSO_4 и 1,5 г NH_4Cl*
- 2. Смешать соли и растереть в ступке до полного перехода в жидкое состояние. и т. д.*

Обязательно указываются температурные режимы реакции, сушки веществ, посуда, используемая в каждой операции, время протекания реакции, пробы на полноту протекания реакции и т.п.

Описать ход выполнения работы нужно таким образом, чтобы человек, не знакомый с данной работой, мог выполнить ее безошибочно по Вашим расчетам и описанию.

Другие способы синтеза:	Возможные побочные процессы в данном синтезе
В этом разделе приводятся уравнения реакций, используемых для промышленного или лабораторного получения синтезируемого Вами вещества. Кроме того, Вам необходимо быть готовыми сравнить достоинства и недостатки разных способов получения заданного вещества. Сравнивайте: доступность и стоимость реагентов и вспомогательных материалов, скорость протекания процессов, их обратимость, выход основного продукта, безопасность.	Читайте внимательно описание методики синтеза, там дано много подсказок и намеков.

Виза преподавателя о допуске к работе: _____

К началу занятия протокол должен быть полностью оформлен до этой строки. Все остальное – в ходе выполнения синтеза.

Наблюдения в ходе синтеза.

Отметить все наблюдения: изменения окраски, выпадение или растворение осадка, выделение газа, любые другие изменения внешнего вида реакционной смеси, результаты проб на полноту протекания процесса, полноту промывания осадка и т.п., данные количественных анализов (титрования и т.п., если заданием это предусмотрено), возможные ошибки, допущенные в ходе выполнения работы (пролили, не досушили и прочее)

Выход продукта: _____ г
 _____ %

Исследование свойств синтезированного вещества:

Здесь записываются уравнения всех проведенных в лаборатории реакций (в соответствии с методикой синтеза), характеризующих свойства синтезированного вещества. В уравнениях необходимо расставить коэффициенты, а также записать все явления, которые вы наблюдали при проведении этих реакций.

Защита лабораторной работы:

Здесь даются ответы на все вопросы и задания, выданные преподавателем при защите работы.

Дата:

Подпись преподавателя о защите работы: _____

Е. Н. Мицкевич, Е. Б. Окаев, С.Ю. Елисеев

Синтезы неорганических веществ

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73
М703

Печатается по решению редакционно-издательского совета БГПУ, рекомендована секцией естественных и сельскохозяйственных наук (протокол № 11 от 19.06.09.)

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии БГУ А. П. Подтероб;

кандидат химических наук, доцент кафедры химии БГПУ Л.С. Новиков.

Мицкевич, Е. Н.

М703 Синтезы неорганических веществ: лаборатор. практикум / Е. Н. Мицкевич, Е. Б. Окаев, С. Ю. Елисеев. – Минск: БГПУ, 2010. – 100 с.
ISBN 978-985-501-814-9.

В практикум включены лабораторные работы по неорганическому синтезу, предназначенные для выполнения студентами первого курса. Даются основные сведения по технике безопасности, работе с химической посудой и оборудованием, а также основных операциях, использующихся в ходе синтеза. Описание каждого синтеза включает указания по безопасности работы, препаративную процедуру, методы исследования свойств полученного вещества, вопросы для допуска, а также вопросы и задания для обсуждения работы.

Адресуется студентам факультета БГПУ, обучающимся по специальности «Биология. Химия»

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73

ISBN 978-985-501-814-9

© Мицкевич Е. Н., Окаев Е. Б., Елисеев С. Ю., 2010
© БГПУ, 2010

Учебное издание

Мицкевич Елена Николаевна
Окаев Евгений Борисович
Елисеев Сергей Юрьевич

СИНТЕЗЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Лабораторный практикум

Редактор И. А. Здоровикова
Технический редактор Е.Б. Капуста
Компьютерная верстка Е.Б. Капуста

Подписано в печать 23.03.10. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать Riso. Усл. печ. л. 3,81. Уч.-изд. л. 7,74.
Тираж 150 экз. Заказ 131

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования «Белорусский государственный
педагогический университет имени Максима Танка».

ЛИ № 02330/0494368 от 16.03.09.

ЛП № 02330/0494171 от 03.04.09.

220020, Минск, Советская, 18.