

ПРАКТИКУМ

**по неорганической, аналитической и органической
ХИМИИ**

А.А. Дроздов, В.В. Еремин, М.Н. Андреев



СОДЕРЖАНИЕ

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Основные правила техники безопасности

Знакомство с лабораторной посудой и оборудованием

Основные приемы работы в химической лаборатории

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 1. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Тема 2. СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 3. СВОЙСТВА НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 4. СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Тема 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ТИТРОВАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 1. ПРОСТЫЕ ОПЫТЫ И КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Тема 2. СЛОЖНЫЕ ОПЫТЫ И СИНТЕЗЫ

ПРИЛОЖЕНИЕ

А.А. Дроздов, В.В. Еремин, М.Н. Андреев

Практикум по неорганической, аналитической и органической химии

Данное пособие написано по программе практических занятий первой химической смены в ОЦ «Сириус», которая прошла с 5 по 26 августа 2017 г. Оно рассчитано на проведение 54 ч практических занятий с учащимися 8 – 11 классов. В пособии представлены описания лабораторных и практических работ по важнейшим разделам школьного курса химии. Пособие направлено на развитие экспериментальных навыков школьников с целью подготовки их к химическим олимпиадам. Авторы пособия – преподаватели и аспиранты МГУ имени М.В. Ломоносова, сотрудники Центра Педагогического мастерства, имеющие большой опыт работы со школьниками. Планируя проведение занятий в группе, педагог, базируясь на опытах, описанных в пособии, составляет план работы группы школьников или выстраивает индивидуальные траектории учащихся.

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Основные правила техники безопасности

1. Банки с твердыми реактивами и склянки с растворами солей, кислот и щелочей находятся на столах. После использования их необходимо закрыть. Из склянки нужно отливать минимально необходимый объем жидкости. Концентрированные растворы кислот и щелочей находятся в вытяжном шкафу. Нельзя вынимать емкости с концентрированными растворами кислот и щелочей из вытяжного шкафа!

2. Сухие веществ насыпают сухой ложечкой или шпателем. Крышки и пробки от банок и склянок кладут на стол в перевернутом виде.

3. Для проведения качественных опытов твердые вещества берут в количестве, закрывающем дно пробирки, а раствор – примерно 1 – 2 мл (слой жидкости в пробирки высотой не более толщины вашего пальца).

4. Оставшийся после опыта реактив нельзя выливать (высыпать) из пробирки обратно в склянку. Его помещают в посуду для слива или спускают с током воды в канализацию.

5. Все работы, связанные с применением или получением ядовитых или неприятно пахнущих веществ, а также с использованием концентрированных кислот и щелочей, проводятся в вытяжном шкафу при включенной вытяжной вентиляции.

6. Выносить из лаборатории реактивы и посуду запрещается!

7. При нагревании пробирки ее помещают в держатель. Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и соседей.

8. Запах газа следует определять осторожно, направляя воздух над склянкой или пробиркой легким движением руки к себе.

9. При разбавлении серной кислоты следует добавлять кислоту в воду при непрерывном помешивании раствора стеклянной палочкой!

10. Попавший на лицо или руки раствор кислоты необходимо тотчас же смыть сильной струей воды и на обожженное место наложить повязку из ваты, смоченной разбавленным раствором пищевой соды. При попадании на кожу концентрированной серной кислоты ее надо немедленно полностью стереть с кожи сухой тряпкой, а лишь затем кожу можно промывать водой.

11. Попавшую на лицо или руки щелочь следует тотчас же смыть сильной струей воды и положить повязку из ваты, смоченной разбавленным раствором борной кислоты.

12. Обожженную горячими предметами кожу следует немедленно обработать раствором танина или другим противоожоговым средством.

13. Во всех случаях (пункты 10-12) необходимо поставить в известность преподавателя или дежурного лаборанта.

14. По окончании работы нужно вымыть посуду, привести рабочее место в порядок и сдать его лаборанту.

Знакомство с лабораторной посудой и оборудованием

При выполнении опытов и синтезов в практикуме вы будете пользоваться стеклянной и керамической посудой.

Стеклянная химическая посуда в зависимости от толщины стекла делится на тонкостенную (стаканы, колбы, пробирки) и толстостенную. Посуда из толстого стекла не предназначена для нагревания. Простейшие реакции проводят в тонкостенной посуде - пробирках 1, стаканах 2, плоскодонных колбах 3. Стаканы и колбы используют также для приготовления растворов. Перегонку жидкостей, а также многие синтезы осуществляют в круглодонных колбах 4. Они могут быть одно-, двух-, трехгорлыми. Бюксы 5 применяют для взвешивания и хранения небольших количеств веществ. Для высушивания на воздухе вещество помещают на часовое стекло 6 или на чашку Петри 7. Гигроскопичные вещества хранят в эксикаторе 8, на дне которого находится осушитель (фосфорный ангидрид, безводный хлорид кальция, концентрированная серная кислота). Жидкости переливают в узкогорлые склянки при помощи воронки 9. Воронки с широким горлом 10 используются для загрузки сыпучих веществ. Воронки со стеклянным фильтрующим дном (фильтры Шотта) 11 предназначены для фильтрации под пониженным давлением. Приемником при таком фильтровании служит колба Бунзена 12, сделанная из толстого стекла. Стакан с веществом охлаждают, погружая его в кристаллизатор 13 с водой.

Из технического фарфора изготавливают массивные кружки и стаканы, воронки Бюхнера, шпатели, ложечки, выпарительные чашки, тигли. Ступка в отличие от выпарительной чашки сделана из толстого фарфора, ее нельзя нагревать! Ступка с пестиком предназначена для измельчения твердых веществ.

Мерная посуда используется для измерения объема жидкостей и для приготовления растворов заданной концентрации. В отличие от обычной посуды, также выполненной из тонкого стекла, мерные цилиндры, стаканы, колбы содержат деления. Вся мерная посуда откалибрована для 20°C, и ее нельзя нагревать, это приведет к снижению точности измерений. Для оценочного определения объема используют мерные стаканы и цилиндры. Точное измерение объема осуществляют с использованием пипеток Мора и бюреток. Бюретками называют тонкие градуированные трубки, обычно завершающиеся краном. Мерная пипетка предназначена для отбора строго заданного объема жидкости. Растворы заданной концентрации готовят в мерных колбах, на высоком и узком горле которых имеется специальное кольцевое деление. При заполнении колбы раствором нижний край мениска должен находиться на уровне этой метки.

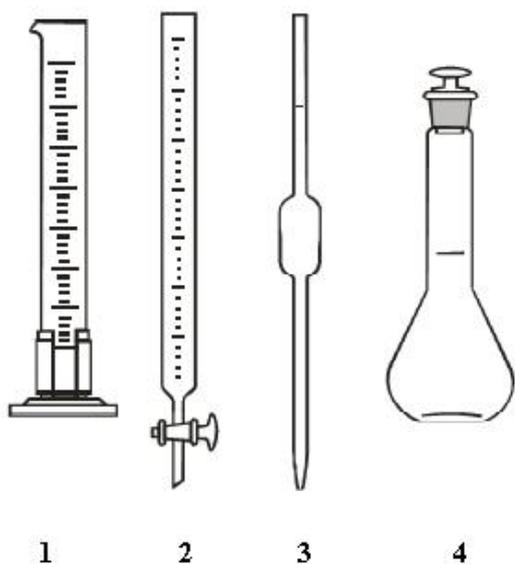


Рис. 1. Мерная посуда

1 – мерный цилиндр, 2 – бюретка, 3 – пипетка Мора, 4 – мерная колба

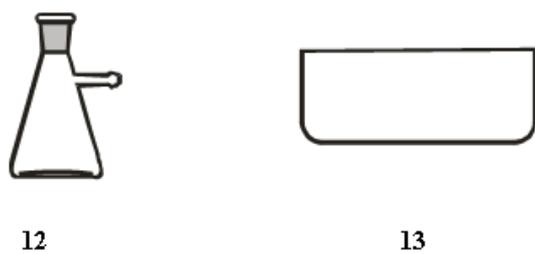
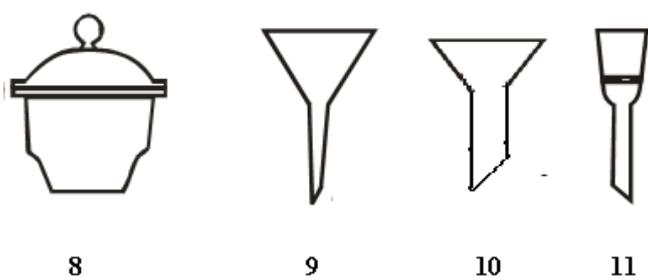
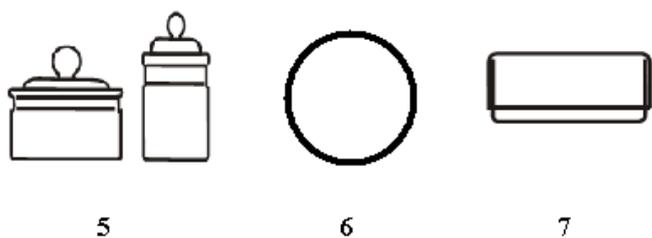
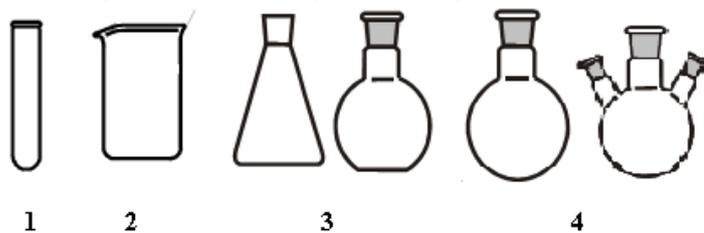


Рис. 2. Лабораторная посуда из стекла

1 – пробирка, 2 – химический стакан, 3 – плоскодонные колбы (слева – коническая колба или колба Эрленмейера), 4 – круглодонные колбы (одногогорлая и трехгорлая), 5 – бюксы, 6 – часовое стекло, 7 – чашка Петри с крышкой, 8 – эксикатор, 9 – воронка химическая для жидкостей, 10 – воронка химическая для сыпучих тел, 11 – фильтр со стеклянным пористым дном (фильтр Шотта), 12 – колба Бунзена, 13 – кристаллизатор.

Посуда 8, 12 и 13 выполнена из толстого стекла.

Основные приемы работы в химической лаборатории

При работе в химической лаборатории вы будете проводить синтез и исследование веществ. Эти исследования будут включать в себя несколько простейших приемов, с правилами проведения которых мы сейчас познакомимся.

1) Взвешивание вы будете осуществлять на теххимических весах, имеющих точность 0,01 г. Для проведения взвешивания на чашку весов помещают фарфоровую чашечку или небольшой стеклянный бюкс (стакан), табулируют его массу, а затем шпателем насыпают вещество. Делают это аккуратно, не допуская просыпания реагента. Не допускается насыпать вещество на чашку весов без тары! Если вы просыпали вещество на весы, немедленно стряхните его щеткой, ни в коем случае не сдувайте его ртом!

2) Для перемешивания жидкостей используют стеклянные палочки. Чтобы не разбить сосуд, в котором находится жидкость, на конец палочки рекомендуется надевать небольшой кусочек резинового шланга.

3) Нагревание жидкостей проводят на спиртовке и на электроплитке. Спиртовка имеет открытое пламя с максимальной температурой примерно 1000°C. Прежде чем зажигать спиртовку, убедитесь, что она заполнена спиртом. Если спирта в ней нет, его надо залить. Для этого вынимают диск с фитилем, а в отверстие заливают спирт не более чем на две трети от всего объема! Заполнять спиртовку спиртом доверху нельзя! Поджигают спиртовку зажигалкой, спичкой или зажженной лучинкой. Гасят спиртовку, закрывая пламя колпачком. Не допускается зажигать одну спиртовку от другой! Горящую спиртовку нельзя наклонять, иначе спирт прольется. Пробирку нагревают, закрепив ее в держателе. При этом сначала осторожными движениями пламени прогревают всю пробирку, а затем нагревают ее нижнюю часть. Не допускайте закипания жидкости в спиртовке, кипящая жидкость легко выплескивается. Стаканы и колбы нагревают на открытом пламени, помещая их на асбестовую сетку, лежащую на кольце штатива или на треноге. На конфорку электроплитки стеклянную посуду ставят без использования сетки. При работе с электроплиткой остерегайтесь случайного прикасания к горячей конфорке. Это приводит к ожогам!

4) Охлаждение жидкостей осуществляют, помещая колбу или стакан с раствором в кристаллизатор со льдом или с ледяной водой.

5) Тяжелые крупнокристаллические осадки отделяют от маточного раствора декантацией, то есть сливают раствор с осадка по стеклянной палочке. После этого осадок промывают водой, опять сливают воду, а затем осадок переносят на фильтровальную бумагу и сушат. Фильтрацию осадков осуществляют с использованием фильтров. Простейший фильтр вырезают из куска фильтровальной бумаги ножницами. Выпускаются и готовые фильтры, нарезанные кругами разного диаметра из фильтровальной бумаги разной плотности. Плотность бумаги принято обозначать цветом ленты, которая скрепляет пачку фильтров:

Черная лента – быстрофильтрующие фильтры;

Белая и красная лента – бумага средней проницаемости;

Синяя лента – плотные фильтры для отделения мелкозернистых осадков.

Готовый фильтр складывают вчетверо и расправляют так, чтобы образовалась воронка. Готовый бумажный конус помещают в стеклянную воронку и смачивают дистиллированной водой. По высоте бумажный фильтр должен на 1 – 2 мм быть ниже края стеклянной воронки, если он выступает, его подрезают ножницами. Фильтр всей поверхностью должен плотно прилегать к стенкам воронки. Стеклянную воронку с бумажным фильтром помещают в кольцо штатива так, чтобы нижний конец её соприкасался со стенкой стакана или горлышком колбы, в которую фильтруют раствор. Осадок взмучивают, а затем раствор с осадком переносят на фильтр по стеклянной палочке.

Чтобы ускорить фильтрацию, делают складчатый бумажный фильтр.

Бумажные фильтры обладают низкой химической стойкостью к кислотным и щелочным растворам, которые разрывают связи между волокнами целлюлозы и уменьшают прочность материала. Фильтр рвется. В этом случае фильтрацию ведут через стеклянный пористый фильтр, который представляет собой воронку с вплавленной в нее фильтрующей пластиной из пористого стекла. Используют фильтры четырех типов с порами разной величины, предназначенные для фильтрации осадков различной пористости (номер 1 – самые крупные поры, номер 4 – самые мелкие).

Чтобы ускорить фильтрацию его проводят под уменьшенным давлением. Для этого используют прибор, состоящий из колбы Бунзена со вставленным в нее фильтром Шотта. Вакуум создают при помощи водоструйного или масляного насоса. Между колбой Бунзена и водоструйным насосом помещают пустую предохранительную склянку для предотвращения перебрасывания воды из водоструйного насоса в колбу Бунзена. Колба обязательно должна быть закрыта защитным кожухом или сеткой. Фильтрация под вакуумом обязательно проводят в защитной маске! Фильтрация осуществляют следующим образом. Сначала собирают установку для фильтрации, переносят раствор с осадком в стеклянный фильтр и только после этого включают насос. По мере расходования раствора в воронке его доливают. Фильтрация считается законченной, если на конце воронки не образуются новые капли. Полученный осадок

промывают. Для этого выключают насос, добавляют к осадку промывную жидкость и вновь фильтруют.

6) Сухое вещество в отличие от влажного не прилипает к стеклянной палочке и стенкам сосуда. Вещества, устойчивые на воздухе и не разлагающиеся при нагревании, доводят до постоянной массы в сушильном шкафу. Кристаллогидраты и другие вещества, не выдерживающие нагревания, сушат на воздухе, насыпая их тонким слоем на листы фильтровальной бумаги или помещая в чашки Петри. Некоторые вещества сушат в эксикаторе.

7) Упаривание и выпаривание растворов. Упариванием называют концентрирование раствора, а выпаривание – это полное удаление растворителя путем испарения. Для упаривания и выпаривания растворов используют нагревание на водяной бане. Выпарительная чашка с раствором помещается на водяную баню так, чтобы ее дно не касалось поверхности воды и обогревалось только водяным паром.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 1. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Твердые вещества могут содержать как растворимые, так и нерастворимые примеси. Нерастворимые примеси удаляются при фильтровании горячего насыщенного раствора очищаемой соли. Растворимые примеси при кристаллизации вещества остаются в маточном растворе, так как раствор не является насыщенным по отношению к ним даже при низкой температуре. Если растворимость очищаемого вещества заметно возрастает при нагревании, то после отделения нерастворимых примесей раствор охлаждают сначала до комнатной температуры, а затем в бане со льдом почти до 0°C. Для очистки солей, растворимость которых слабо зависит от температуры, после отделения нерастворимых примесей прибегают к упариванию раствора, причем чем слабее эта зависимость, тем больше упаривают раствор.

Для всех очищаемых солей: после перекристаллизации, высушивания и определения массы рассчитать практический выход от исходной навески и от теоретического выхода с использованием справочных данных по растворимости при разных значениях температуры.

Опыт 1. Очистка загрязненного дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ перекристаллизацией.

Дихромат калия в промышленности получают подкислением хромата калия серной кислотой. Поэтому соль часто содержит в своем составе примесь сульфата калия. Необходимо провести очистку такой соли от примеси сульфата калия методом перекристаллизации. Используя справочные данные по растворимости, рассчитайте, сколько граммов соли и какой объем воды требуется для приготовления 60 г насыщенного при 60°C раствора. Постройте график зависимости растворимости данной соли от температуры. Расчеты и график покажите преподавателю. Отвесьте рассчитанное количество дихромата калия (возьмите соль, которая содержит примеси, а не чистый реагент) и перенесите ее в стакан объемом 100 мл. Отмерьте при помощи мерного цилиндра требуемый объем воды и добавьте воду в стакан с солью. Нагрейте раствор почти до кипения, непрерывно перемешивая его стеклянной палочкой. Полученный раствор теперь надо быстро профильтровать через складчатый фильтр. Фильтрат охладите сначала до комнатной температуры, а затем в кристаллизаторе со льдом. Выпавшие кристаллы отделите декантацией или отфильтруйте на бумажном фильтре. Поместите полученное вещество во взвешенный заранее бюкс, взвесьте бюкс с веществом и высушите его в сушильном шкафу при 60°C до постоянной массы. Не забывайте переносить все значения масс в лабораторный журнал.

Проверьте исходную соль и соль, полученную после перекристаллизации на наличие сульфат-ионов. Для этого к 1 мл фильтрата добавьте несколько капель концентрированной соляной кислоты, а затем прилейте раствор

хлорида бария. Растворите несколько кристалликов очищенной соли в воде и проведите аналогичный опыт. Объясните полученные результаты. При обнаружении сульфат-ионов в перекристаллизованной соли проведите повторную перекристаллизацию.

Опыт 2. Очистка загрязненного хлорида натрия NaCl перекристаллизацией.

Используя справочные данные по растворимости, рассчитайте, сколько граммов соли и какой объем воды необходимы для приготовления 60 г насыщенного при 60°C раствора. Постройте график зависимости растворимости данной соли от температуры. Расчеты и график покажите преподавателю. Отвесьте необходимое количество соли. Перенесите ее в стакан на 100 мл, добавьте к ней рассчитанный объем воды и перемешайте. Приготовленный раствор нагрейте, добившись полного растворения соли. Затем раствор профильтруйте. Фильтрат перелейте (используйте стеклянную палочку!) в фарфоровую чашку, поставьте ее на водяную баню и упарьте примерно до половины начального объема. Затем раствор охладите до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отфильтруйте и высушите в сушильном шкафу при 60°C до постоянной массы.

Проверьте очищенную соль и фильтрат на наличие сульфат-ионов. Объясните полученные результаты. Подумайте, откуда сульфат-ионы могут попасть в природную поваренную соль.

Тема 2. СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Опыт 1. Получение хлорной воды (опыт проводят в вытяжном шкафу!).

В химический стакан налейте 2 мл раствора гипохлорита натрия, 10 мл воды и при перемешивании стеклянной добавляйте 2 мл 10%-ной соляной кислоты.

Опыт 2. Получение бромной воды (опыт проводят в вытяжном шкафу!).

В пробирку положите 0,5 г твердого бромида натрия, добавьте к нему 1 мл 10%-ной соляной кислоты, а затем – осторожно, по каплям – раствор гипохлорита натрия. Как изменяется окраска раствора? Полученную бромную воду сохраните для опытов.

Опыт 3. Получение иодной воды (опыт проводят в вытяжном шкафу!).

В пробирку положите 0,5 г твердого иодида калия, добавьте к нему 1 мл 10%-ной соляной кислоты, а затем – осторожно, по каплям – раствор гипохлорита натрия. Как изменяется окраска раствора? Полученную иодную воду сохраните для опытов.

Опыт 4. Сравнение окислительных свойств галогенов (опыт проводят в вытяжном шкафу!).

В три пробирки налейте по 1 мл растворов: в первую – бромида калия, во вторую и третью – иодида калия. Во все три пробирки добавьте по 1 мл органического растворителя. В две пробирки с растворами бромида и иодида калия добавьте по 1 мл хлорной воды, в третью пробирку с раствором иодида калия прилейте 1 мл бромной воды. Перемешайте растворы стеклянной палочкой. Как изменится цвет органического слоя в каждой пробирке? Напишите уравнения реакций. Как меняется окислительная способность галогенов от хлора к йоду? Подтвердите ваш вывод значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

Опыт 5. Осаждение сульфидов и их свойства (опыт проводят в вытяжном шкафу!).

Налейте в пробирки по 1 мл растворов солей цинка, меди(II), сурьмы(III), железа(II), железа(III), марганца(II), кадмия. В каждую пробирку добавьте по несколько капель раствора сульфида натрия или сульфида аммония. Отметьте цвета образующихся осадков, напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. К каждому осадку прилейте 10%-ный раствор соляной кислоты. Что наблюдается? Сравните сульфиды по их отношению к кислотам.

Опыт 6. Восстановительные свойства сульфидов (опыт проводят в вытяжном шкафу!).

В две пробирки налейте по 1 мл раствора сульфида натрия. В одну пробирку добавьте 1 мл полученной вами бромной воды, в другую – столько же иодной воды. Что Вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Получение серы и растворение ее в щелочи

Налейте в пробирку 1 мл раствора тиосульфата натрия и добавьте к нему несколько капель разбавленной серной кислоты. Подождите несколько минут до выпадения желтого осадка серы. Ускорить выпадение осадка можно, потерев по стенке пробирки стеклянной палочкой. Прибавляйте в раствор с осадком по каплям концентрированный раствор гидроксида натрия до полного растворения осадка. Если осадок сразу не растворяется, нагрейте пробирку. Напишите уравнения реакций. Что в химии называют диспропорционированием?

Опыт 8. Качественная реакция на анионы.

Налейте в пробирки по 1 мл растворов натриевых или калиевых солей соляной, бромоводородной, иодоводородной, угольной, сернистой, серной, кремниевой и ортофосфорной кислот. В каждую пробирку добавьте по несколько капель раствора нитрата свинца. Что наблюдается? К полученным осадкам прилейте азотную кислоту. Отметьте изменения. Запишите уравнения реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде.

Опыт 9. Действие разбавленной серной кислоты на металлы.

В отдельные пробирки поместите кусочки меди, цинка, магния и железа. Прибавьте к ним по 2 мл разбавленной серной кислоты. Что Вы наблюдаете? Исходя из положения металлов в электрохимическом ряду напряжения металлов, сделайте вывод о возможности взаимодействия этих металлов с разбавленной серной кислотой. Напишите уравнения соответствующих реакций. Какой ион в разбавленном растворе серной кислоты является окислителем? В пробирку, в которой происходит реакция цинка с серной кислотой, добавьте несколько капель раствора сульфата меди. Что наблюдается? Дайте объяснение этому факту.

Опыт 10. Действие концентрированной серной кислоты на металлы (опыт проводят в вытяжном шкафу!).

В отдельные пробирки поместите кусочки меди, цинка, магния и железа. Во все пробирки осторожно по стеклянной палочке налейте по 1 мл концентрированной серной кислоты. Для определения, какой газ выделяется, на полоски фильтровальной бумаги нанесите по две капли раствора нитрата свинца и поднесите фильтровальную бумагу к краю пробирки. Если газ выделяется не обильно, нагрейте немного пробирку, предварительно поместив ее в держатель. Каков цвет появившихся осадков на фильтровальной бумаге? Сульфит и сульфат свинца – белого цвета, а сульфид – черного. Напишите уравнения реакций.

Какой элемент выступает окислителем в этих реакциях?

Опыт 11. Обугливание бумаги концентрированной серной кислотой(опыт проводят в вытяжном шкафу!).

Стеклянной палочкой, смоченной концентрированным раствором серной кислоты, сделайте надпись на листе фильтровальной бумаги. Что происходит? Дайте объяснение.

Опыт 12. Свойства аммиака (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

1) Налейте в пробирку 1 мл водного раствора аммиака и добавьте в нее две капли фенолфталеина. В какой цвет окрасится раствор? Напишите уравнение диссоциации гидратированного аммиака.

2) Налейте в пробирку 1 мл раствора сульфата железа(III) и добавляйте по каплям концентрированный раствор аммиака. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

3) В пробирку налейте 1 мл раствора перманганата калия и равный объем водного раствора аммиака. Поместите пробирку в держатель и нагрейте ее пламенем спиртовки. Как меняется окраска раствора? Напишите уравнение реакции.

Опыт 13. Взаимодействие разбавленной азотной кислоты с металлами (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

В три пробирки поместите гранулу алюминия, магниевую стружку и медную проволоку. Прилейте в каждую пробирку по 2 мл разбавленной азотной кислоты. Что наблюдается? Запишите уравнения реакций.

Опыт 14. Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с металлами (опыт проводят в вытяжном шкафу!).

В три пробирки поместите гранулу алюминия, магниевую стружку и медную проволоку. Прилейте в каждую пробирку по 2 мл концентрированной азотной кислоты. Что наблюдается? Запишите уравнения реакций.

Опыт 15. Свойства солей аммония (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

1) В фарфоровую чашку насыпьте 0,5 г хлорида аммония и равный объем порошка гидроксида кальция. Перемешайте смесь. Что наблюдается? Поместите смесь в сухую пробирку и нагрейте ее на спиртовке. К отверстию пробирки поднесите влажную бумажку, смоченную раствором фенолфталеина. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции.

2) В сухую пробирку поместите на шпателе немного карбоната аммония и нагрейте вещество на пламени. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции.

3) Прделайте аналогичный (п. 2) опыт с хлоридом аммония. Объясните различие.

Опыт 16. Получение газообразного хлороводорода.

Реагенты:

Хлорид натрия (NaCl),

Концентрированная серная кислота ($H_2SO_{4\text{конц}}$).

Синтез проводится исключительно в вытяжном шкафу!

В колбу Вюрца поместите необходимое количество твердого NaCl. Подсоединяя газоотводную трубку к другим приборам для проведения последующих реакций, убедитесь, что система остается открытой для выхода тока газа. Прибавление серной кислоты с помощью капельной воронки ведите при закрытом зажиме **3** с такой скоростью, чтобы ток газа через промывалку **4** был умеренным. Если реакция в колбе Вюрца останавливается, осторожно подогрейте реакционную смесь небольшим пламенем горелки. При охлаждении системы во избежание переброса жидкости откройте зажим **3**.

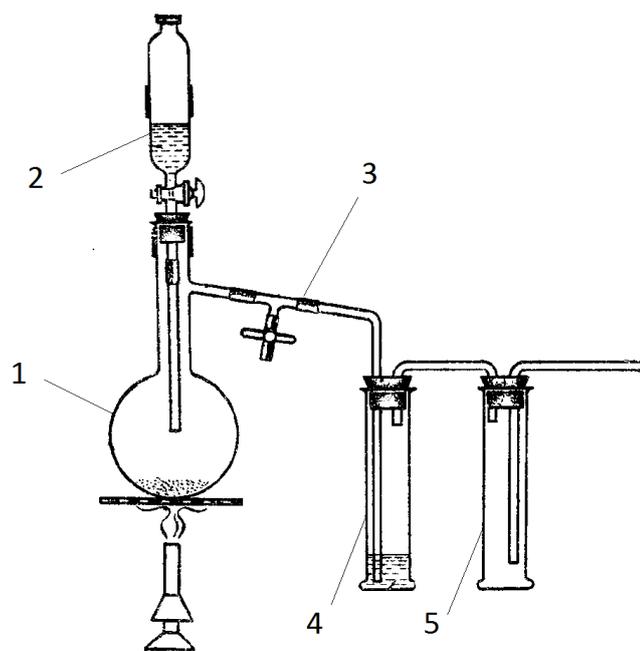


Рис. 3. Прибор для синтеза хлороводорода: **1** – колба Вюрца; **2** – капельная воронка; **3** – тройник с винтовым зажимом; **4** – промывалка с $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$; **5** – предохранительная промывалка

Опыт 17. Получение иодоводородной кислоты.

Реагенты:

Иодид калия (KI),

85%-ный раствор ортофосфорной кислоты (H_3PO_4).

Синтез проводится исключительно в вытяжном шкафу!

В колбу Вюрца поместите 20 г иодида калия, в приемник объемом 100 мл внесите 15 мл дистиллированной воды, после охлаждения воды в приемнике закройте зажим **3** и начинайте осторожно прикапывать раствор фосфорной кислоты с помощью капельной воронки. Следите, чтобы ток иодоводорода через раствор в приемнике был не слишком бурным, а разогрев – не слишком сильным. Если реакция в колбе Вюрца останавливается, осторожно подогрейте реакционную смесь небольшим пламенем горелки. При охлаждении системы во избежание переброса жидкости из приемника откройте зажим. Полученный раствор иодоводородной кислоты закройте пробкой и используйте в последующих опытах.

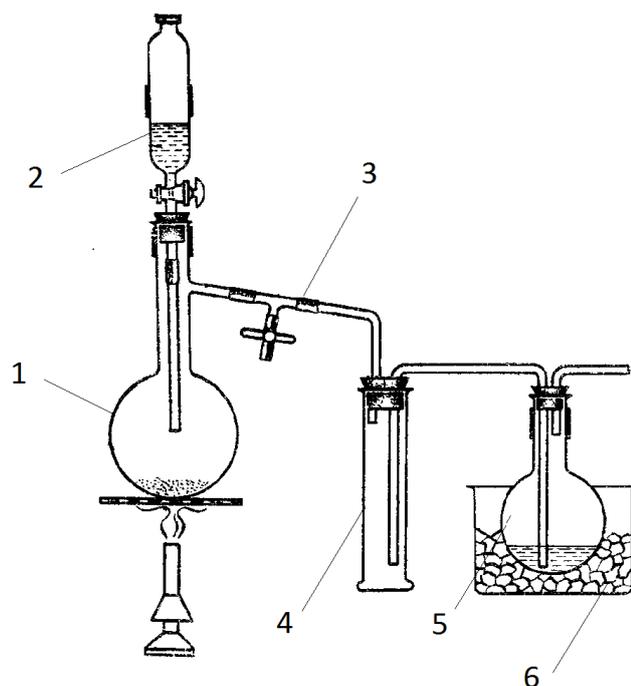


Рис. 4. Прибор для синтеза иодоводорода: 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – тройник с винтовым зажимом; 4 – предохранительная промывалка; 5 – приемник, 6 – ледяная баня.

Тема 3. СВОЙСТВА НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Опыт 1. Свойства раствора гидроксида кальция.

Приготовьте раствор гидроксида кальция. Как он называется? Налейте в четыре пробирки по 1 мл раствора. В первую пробирку добавьте раствор хлорида кальция, во вторую – хлорида аммония, в третью – фенолфталеина, в четвертую – сульфата натрия. Объясните наблюдаемые явления. Несколько миллилитров раствора гидроксида кальция вылейте в чашку Петри и оставьте на воздухе. Спустя некоторое время зафиксируйте изменения и опишите их. Запишите уравнения всех реакций.

Опыт 2. Взаимодействие магния с водой

Магниевую стружку поместите в пробирку с водой. Что наблюдается? Закрепите пробирку в держателе и нагрейте ее на спиртовке. Что происходит? Через несколько минут охладите пробирку с магниевой стружкой и добавьте в нее несколько капель раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции. Сопоставьте восстановительную активность магния и кальция.

Повторите опыт с магниевой стружкой. На этот раз используйте не воду, а раствор хлорида аммония. Объясните разницу.

Опыт 3. Взаимодействие алюминия с разбавленными растворами кислот.

В три пробирки поместите по одной грануле алюминия и налейте: в первую пробирку – раствор хлороводородной кислоты, во вторую – раствор серной кислоты, в третью – раствор азотной кислоты. Что наблюдается? Если выделение газа не происходит, аккуратно нагрейте пробирку, поместив ее в стакан с кипящей водой. Запишите уравнения реакций.

Опыт 4. Взаимодействие алюминия с раствором щелочи.

В пробирку поместите одну гранулу алюминия и прилейте 1-2 мл раствора гидроксида натрия. Если выделение газа идет медленно, слегка нагрейте пробирку, опустив ее в стакан с кипящей водой. Напишите уравнение реакции. Объясните, почему в первый момент реакция протекает крайне медленно.

Опыт 5. Пассивация алюминия.

Одну гранулу алюминия опустите в пробирку с концентрированной азотной кислотой. Что наблюдается? Через несколько минут аккуратно извлеките алюминий из раствора, промойте его дистиллированной водой и опустите в пробирку с соляной кислотой. Пойдет ли реакция?

Сравните результат с опытом 6. Дайте объяснение.

Опыт 6. Активация алюминия.

Налейте в пробирку 2 мл раствора сульфата меди (II) и опустите в нее гранулу алюминия. Что наблюдается? Как происходит выделение меди – в виде отдельных точек на поверхности или на всей поверхности сразу? Другую гранулу алюминия на несколько минут поместите в пробирку с разбавленным раствором соляной кислоты.

Извлеките гранулу из раствора, промойте ее дистиллированной водой и опустите в раствор сульфата меди (II). В каких местах на ее поверхности выделяется медь? Чем можно объяснить наблюдаемое явление? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Опыт 7. Взаимодействие алюминия с растворами солей.

В две пробирки поместите по одной грануле алюминия. В обе пробирки налейте по 2 мл раствора сульфата меди. В одну пробирку насыпьте на шпатель твердый хлорид натрия и размешайте, добившись его растворения.

В какой пробирке выделение меди на поверхности алюминия идет быстрее? Напишите уравнения реакций. Дайте объяснение.

Опыт 8. Получение гидроксида алюминия и изучение его свойств.

В пробирку налейте 2 мл раствора соли алюминия и осторожно по каплям приливайте водный раствор аммиака до полного выделения осадка. Раствор с осадком взболтайте и разделите на две части, отлив половину его во вторую пробирку. В первую пробирку прилейте раствор хлороводородной кислоты, а во вторую – раствор гидроксида натрия. Что наблюдается? Напишите

уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Какие кислотно-основные свойства проявляет гидроксид алюминия?

Опыт 9. Гидролиз солей алюминия.

Внесите в пробирку несколько кристалликов соли алюминия и 1-2 мл воды. Когда кристаллы растворятся, испытайте раствор соли алюминия индикатором. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионном виде. Прилейте к приготовленному раствору раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Объясните, почему карбонат алюминия не существует.

Опыт 10. Получение алюмокалиевых квасцов.

Рассчитайте, сколько граммов октадекагидрата сульфата алюминия и сульфата калия необходимо взять для получения 5 граммов алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Расчеты покажите преподавателю. Проведите опыт. В двух стаканах растворите рассчитанные количества реагентов в 10 мл воды. Смешайте растворы и охладите в бане со льдом. Что наблюдается? Для получения дополнительной порции квасцов отделите раствор от кристаллов декантацией, а маточный раствор на водяной бане и вновь охладите. Отожмите выделившиеся кристаллы между листами фильтровальной бумаги и высушите их на воздухе. Рассмотрите кристаллы в микроскоп и получите их изображения.

Опыт 11. Выращивание кристаллов алюмокалиевых квасцов.

Приготовьте насыщенный раствор алюмокалиевых квасцов. Для этого полученные в предыдущем опыте кристаллы внимательно изучите и отделите от остальной массы 1 – 2 более крупных кристалла, имеющих правильную форму. Остальные кристаллы поместите в 5 мл воды и длительно перемешивайте. Затем раствор пропустите через фильтр. Маточный раствор поместите в стакан, опустите на его дно отобранные кристаллы, закройте раствор бумагой, подпишите стакан и оставьте его до следующего занятия. На следующем занятии продолжите рост кристалла. Какую форму он имеет?

Тема 4. СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Опыт 1. Кислотно-основные свойства соединений хрома(III).

1) К 1 мл раствора соли хрома(III) в пробирке по каплям прибавляйте водный раствор гидроксида натрия до полного осаждения гидроксида хрома(III). Какой цвет имеет осадок гидроксида? При помощи стеклянной палочки размешайте раствор с осадком и половину его перенесите в другую пробирку. К одной части осадка добавьте соляную кислоту, а к другой – раствор гидроксида натрия. Что наблюдается? Запишите уравнения реакций.

2) К 1 мл раствора соли хрома(III) в пробирке прилейте равный объем раствора карбоната натрия. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции.

3) Проведите аналогичный опыт, взяв вместо карбоната натрия сульфид натрия. Сделайте вывод об устойчивости карбоната и сульфида хрома(III) в водном растворе.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома(III).

1) В пробирку налейте 1 мл раствора соли хрома(III). Добавьте 1 мл 10%-ной соляной кислоты, а затем – несколько гранул цинка. Сверху налейте слой органического растворителя. Что наблюдается? Если газ выделяется медленно, добавьте несколько капель концентрированной соляной кислоты. Как изменяется цвет раствора? Какую роль играет органический растворитель? Запишите уравнение реакции.

2) В пробирку налейте 1 мл раствора соли хрома(III), а затем добавьте по 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и 10%-ного пероксида водорода. Закрепите пробирку в держателе и нагревайте ее на пламени спиртовки до тех пор, пока зеленая окраска не сменится желтой. Объясните изменение окраски. Запишите уравнение реакции.

3) Проведите аналогичный опыт (см. опыт 2), заменив пероксид водорода на раствор гипохлорита натрия. Требуется ли нагревание в этом случае? Запишите уравнение реакции. Сравните окислительную активность пероксида водорода и гипохлорита.

Опыт 3. Равновесие «хромат-дихромат» и его зависимость от кислотности среды.

1) К желтому раствору хромата натрия, полученному в опыте 2, добавьте 10%-ный раствор серной кислоты. Как изменяется окраска раствора? Запишите уравнение реакции.

2) К 1 мл раствора дихромата калия добавьте раствор гидроксида натрия. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции в ионном виде.

3) К 1 мл раствора дихромата калия добавьте раствор хлорида бария. Убедитесь, что окраска маточного раствора не исчезает даже добавлении большого избытка реагента. Для этого отфильтруйте осадок. Промойте его водой, отметьте его цвет. Какой цвет имеет фильтрат? Объясните этот факт, запишите уравнение реакции.

4) Модифицируйте опыт 3.3, добавив к раствору дихромата калия смесь растворов хлорида бария и ацетата натрия. Какой цвет имеют осадок и фильтрат? Объясните различие наблюдений с п. 3.3. Запишите уравнение реакции.

5) Добавьте в пробирку 1 каплю раствора дихромата калия и сильно разбавьте его водой. Как меняется цвет раствора? Сделайте вывод о направлении смещения равновесия хромат-дихромат при разбавлении раствора.

Опыт 4. Окислительные свойства дихромата калия.

В две пробирки (номер 1 и 2) налейте по 1 мл раствора дихромата калия. В одну пробирку добавьте 10%-ный раствор соляной кислоты, в другую – раствор сульфида натрия. Что наблюдается? В сухую пробирку (номер 3) поместите несколько кристалликов дихромата калия и прилейте к ним концентрированную соляную кислоту. Что происходит? Сравните окраску растворов в первой и третьей пробирках. Дайте объяснение этому факту, используя таблицу стандартных электродных потенциалов и уравнение Нернста. Запишите уравнения реакций.

Опыт 5. Термическое разложение дихромата аммония (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

Поместите 1 – 2 г кристаллического дихромата аммония в виде горки в фарфоровую чашку, которую поставьте на лист оберточной бумаги или газеты. Нагрейте в пламени горелки стеклянную палочку и внесите ее в центр горки. Палочку подержите несколько секунд до начала реакции. Что наблюдается? Когда реакция завершится, соберите твердый продукт, ссыпав его на бумагу, а затем – в фарфоровую чашку. Используйте его для последующих опытов или сдайте лаборанту. Запишите уравнение реакции. Объясните, почему в данном случае процесс разложения протекает с выделением теплоты.

Опыт 6. Каталитическое окисление аммиака на оксиде хрома(III) (опыт проводят в вытяжном шкафу в темноте!)

Подготовьте колбу и налейте на ее дно 2 – 3 мл концентрированного раствора аммиака. Крупинки оксида хрома(III), полученные в опыте 5, поместите на металлический или керамический шпатель и раскалите их докрасна в пламени спиртовки. Раскаленные частицы высыпьте в колбу с аммиаком. Что наблюдается? Почему частицы оксида хрома(III) долго не тухнут? Запишите уравнение реакции. Какую роль играет оксид хрома(III) в этой реакции?

Опыт 7. Влияние характера среды на протекание окислительно-восстановительных реакций.

1) В три пробирки налейте по 1 мл раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте 1 мл разбавленной серной кислоты, во вторую – 1 мл дистиллированной воды (нейтральная среда), а в третью – такой же объем разбавленного раствора гидроксида натрия. В каждую из пробирок поместите несколько кристалликов сульфита натрия. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения наблюдаемых реакций.

2) Проведите аналогичные опыты с глюкозой.

3) В пробирку налейте 1 мл перманганата калия, 1 мл разбавленной серной кислоты и 2 мл раствора нитрита натрия. Как изменяется цвет раствора? Запишите уравнение реакции.

Опыт 8. Разложение перманганата калия

Поместите в сухую пробирку 0,5 г перманганата калия и закрепите ее наклонно отверстием вверх в лапке штатива. Нагревайте пробирку при помощи спиртовки. Что происходит? Внесите в верхнюю часть пробирки тлеющую лучинку. Что наблюдается? Когда разложение закончится, а пробирка остынет, высыпьте ее содержимое в стакан с водой. Что наблюдается? Какое вещество выпадает в осадок? Запишите уравнения всех проведенных реакций.

Опыт 9. Химические свойства железа.

1) Изучите отношение порошка железа к соляной, разбавленной серной и концентрированной серной кислотам. Опыт с концентрированной серной кислотой проводите в вытяжном шкафу. Запишите уравнения реакций.

2) Внесите порошок железа в раствор сульфата меди и перемешайте стеклянной палочкой. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции. Сделайте вывод о химической активности железа.

3) Внесите порошок железа в бромную воду и перемешайте. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции.

Опыт 10. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства гидроксидов железа(II) и (III).

1) К раствору соли железа(II) добавьте раствор щелочи до полного осаждения осадка. Отметьте цвет выделившегося осадка. Что происходит с ним при стоянии на воздухе? Запишите уравнения реакций.

2) Модифицируйте опыт 10.1, используя концентрированный раствор гидроксида натрия. Выпавший осадок перемешайте стеклянной палочкой, не вынимая его из раствора. Объясните, почему он отличается по цвету от осадка, полученного в опыте 10.1.

3) Прделайте аналогичные опыты (10.1 и 10.2) с раствором соли железа(III). Что наблюдается? Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксидов железа(II) и (III).

4) К раствору соли железа(II) прибавьте раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции.

5) Проведите опыт, аналогичный 10.4 с раствором соли железа(III). В чем отличие? Запишите уравнение реакции.

Опыт 11. Окислительно-восстановительные свойства железа (II) и железа(III)

1) К 1 мл подкисленного соляной кислотой раствора хлорида железа(III) прилейте 1 мл раствора сульфита натрия. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции.

2) К раствору хлорида железа(III) добавьте раствор иодида калия. Что происходит? Запишите уравнение реакции.

3) К раствору соли железа(II) добавьте разбавленный раствор серной кислоты, а затем несколько капель раствора перманганата калия. Опишите наблюдения.

4) Сделайте выводы об окислительно-восстановительных свойствах соединений железа в разных степенях окисления.

Опыт 12. Качественные реакции на ионы железа(II) и железа(III).

1) Налейте в пробирку 1 мл раствора соли железа(III) и добавьте несколько капель раствора роданида калия $KCNS$. Как меняется цвет раствора? Напишите уравнение реакции в ионном виде, зная, что содержащийся в исходном растворе катион гексаакважелеза(III) превращается в катион роданопентаквасоединения железа(III). К какому типу относится этот процесс?

2) Налейте в пробирку 1 мл раствора соли железа(III) и добавляйте к нему по каплям раствор желтой кровяной соли. Что образуется? Запишите уравнение реакции образования осадка берлинской лазури. Чем обусловлен яркий цвет соединения?

3) Налейте в пробирку 1 мл раствора соли железа(II) и добавляйте к нему по каплям раствор красной кровяной соли. Выпадающий осадок (историческое название “турнбулева синь”) полностью идентичен берлинской лазури, хотя часто содержит иное количество гидратной воды и имеет разную дисперсность, поэтому оба осадка отличаются оттенком. Запишите уравнение реакции.

Опыт 13. Взаимодействие цинка с растворами кислот и щелочей.

В две пробирки поместите гранулы цинка. В одну пробирку прилейте 10%-ную соляную кислоту, а в другую – концентрированный раствор гидроксида натрия. Наблюдается ли выделение газа? Если реакция не происходит, нагрейте пробирку, поместив ее в стакан с кипящей водой. Сделайте вывод о свойствах цинка и его соединений. Запишите уравнения реакции.

Опыт 14. Получение и свойства пирофорного оксида железа(II).

1) Получите из выданных вам реактивов по реакции обмена оксалат железа(II) $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Рассчитайте массы реагентов, которые требуется взять для получения 3 г дигидрата оксалата железа(II). Покажите расчет преподавателю. Растворите исходные вещества в минимальном количестве воды и смешайте растворы. Выпавший осадок отфильтруйте и промойте дистиллированной водой, а затем уксусом – это ускорит его высушивание. Полученное вещество высушите на воздухе или в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Полученный продукт взвесьте, а затем перенесите его в сухую пробирку. Пробирку расположите в лапке штатива горизонтально так, чтобы ее горло находилось немного ниже ее дна. Отверстие пробирки закройте ватой. Нагревайте пробирку, сначала целиком, а затем сосредоточив нагревание в том месте, где расположен порошок оксалата железа. Что

наблюдается? Капельки какой жидкости конденсируются на холодных стенках пробирки? При помощи пламени добивайтесь, чтобы вся пробирка изнутри оставалась сухой. Время от времени осторожно встряхивайте пробирку, чтобы порошок перемешивался. Когда реакция закончится (подумайте, как определить момент окончания реакции?), прекратите нагревание и, не вынимая ваты, дождитесь, когда пробирка примет комнатную температуру.

2) Опыт проводите в вытяжном шкафу! На кольцо штатива положите лист фильтровальной бумаги, а на него с расстояния 20 – 30 см высыпьте содержимое пробирки. Что наблюдается? Почему бумага загорается? Как изменяется окраска порошка? Запишите уравнение реакции. Объясните, почему полученный вами порошок оксида железа(II) пирофорен, но в то же время минерал вюстит (имеющий такую же формулу и такое же строение) на воздухе устойчив.

Опыт 15. Получение оксида меди(I) восстановлением сульфата меди(II) глюкозой в щелочной среде.

1) Запишите уравнение реакции и проведите расчет количеств исходных веществ, необходимых для получения 1 г оксида меди(I). Глюкозу возьмите с 10%-ным избытком. Не забывайте, что сульфат меди(II) содержит в своем составе кристаллизационную воду ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Покажите расчеты преподавателю.

2) Взвесьте рассчитанные количества реагентов. Растворите сульфат меди(II) в 10 мл воды. Отдельно приготовьте раствор глюкозы в 10 мл воды и добавьте в него отвешенное количество твердой щелочи (гидроксида натрия). Смешайте растворы и нагревайте полученный раствор на электроплитке при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой, не допуская бурного кипения раствора. Что наблюдается? Как изменяется цвет осадка? Раствор с осадком охладите, а затем отделите осадок декантацией или фильтрованием. Промойте осадок водой, а затем – ацетоном и высушите на воздухе. Взвесьте продукт и определите выход реакции.

3) Опыт проводят в вытяжном шкафу! Изучите отношение полученного вещества к концентрированной азотной и соляной кислотам. Сделайте вывод о свойствах полученного соединения. Запишите уравнения реакций.

Опыт 16. Синтез дигидрата хлорида меди (II) (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

В фарфоровую чашечку налейте 14 мл воды, 14 мл 36%-ной соляной кислоты и 4 мл 68%-ной азотной кислоты. В полученный раствор внесите 5 г медной стружки или кусков медной проволоки. Начинается бурная реакция, когда скорость выделения газа ослабевает, аккуратно подогревайте чашечку. Проводите нагревание до тех пор, пока объем раствора не сократится примерно на половину. Охладите раствор до комнатной температуры, а затем до 0°C , перелив его в стакан и погрузив его в кристаллизатор со льдом. Выпавшие кристаллы отфильтруйте и промойте спиртом. Высушите их при

комнатной температуре, взвесьте и рассчитайте выход. Докажите, что полученное вещество представляет собой хлорид меди.

Тема 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Диссоциация комплексной соли.

1) В две пробирки налейте по 1 мл раствора соли железа(III) – хлорида или сульфата, в одну – прибавьте 1 мл раствора гидроксида натрия, а в другую несколько капель раствора роданида калия. Что образуется? На наличие какого иона в исходном растворе FeCl_3 указывают реакции с гидроксид- и роданид-ионами? Запишите эти реакции в сокращенном ионном виде, обозначая исходный катион железа в виде аква-комплекса.

2) Проведите аналогичные реакции, взяв вместо раствора хлорида или сульфата железа(III) раствор красной кровяной соли. Изменяется ли желтая окраска раствора при добавлении роданид-ионов? Выпадает ли осадок гидроксида железа(III) при действии щелочи? В виде каких ионов присутствует в этом растворе железо? Содержатся ли в растворе красной кровяной соли гидратированные ионы железа(III)? Запишите уравнение электролитической диссоциации красной кровяной соли. В формуле красной кровяной соли укажите лиганды, металл-комплексобразователь, внешнесферный катион, а также определите валентность и степень окисления центрального атома и его координационное число. Дайте систематическое название красной кровяной соли.

Опыт 2. Получение раствора сульфата тетраамминдиаквамеди (II) и изучение его свойств.

1) Налейте в пробирку 1 мл раствора сульфата меди и добавляйте по каплям концентрированный раствор аммиака. Что наблюдается? Какое вещество выпадает в осадок (подсказка: гидроксид меди(II) – осадок ярко-синего цвета), а затем растворяется в избытке реагента? Как меняется при этом цвет раствора и почему? Присутствием каких ионов обусловлена окраска исходного раствора? Запишите уравнение реакции получения комплексной соли, учитывая, что в координационную сферу меди входят четыре молекулы аммиака и две молекулы воды. На какие ионы диссоциирует эта соль? Запишите уравнение ее электролитической диссоциации.

2) Полученный васильково-синий раствор разделите на три части. К одной части прибавьте серную кислоту. Что происходит? Ко второй части добавьте раствор сульфида натрия. К третьей части раствора добавьте раствор гидроксида натрия. Запишите уравнения реакций. Объясните наблюдаемые явления, используя данные о константе устойчивости аммиаката и произведении растворимости гидроксида и сульфида меди(II).

3) Изучите таблицу и спектр перманганата тетраамминмеди(+2), приведенные на рисунке. Как он изменится, если к раствору данного вещества добавить сульфат цезия, отделить осадок, а фильтрат выпарить?

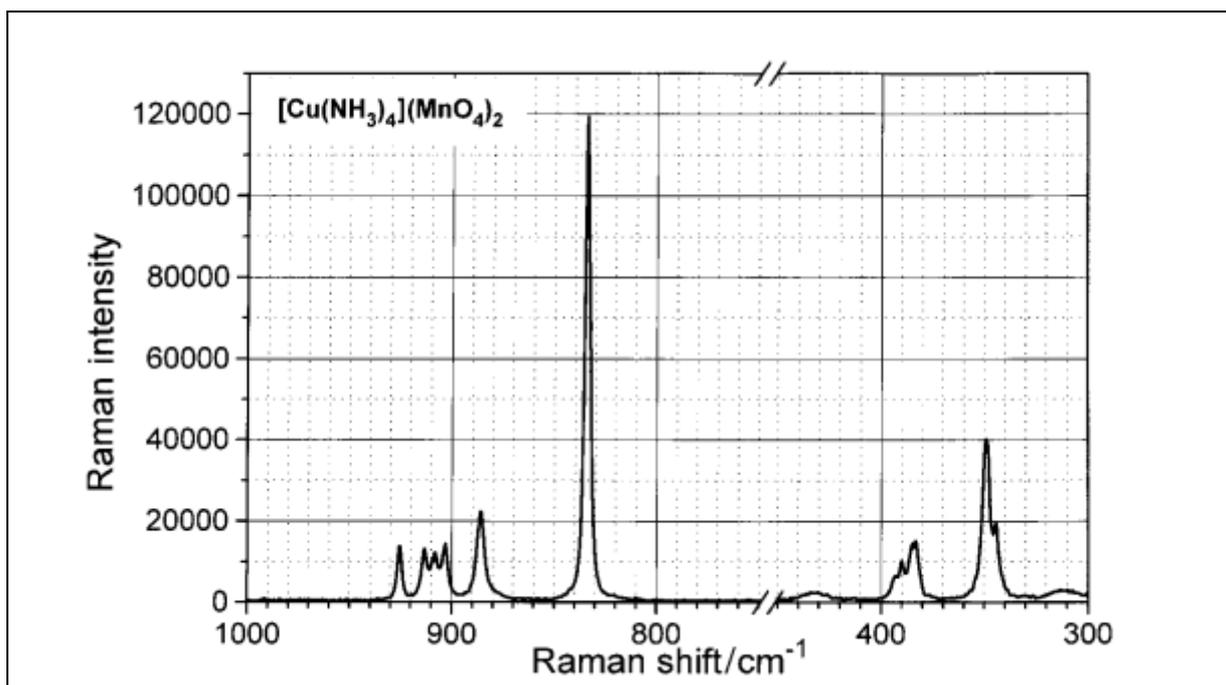


Table 1. Assignment of IR and Raman Bands of **1**. IR Wavenumbers and Raman shifts are in cm^{-1} :

		IR (nujol)	Raman (d.r., KBr)
Anion bands:	$\tilde{\nu}_s$ (MnO)	833	834
	$\tilde{\nu}_{as}$ (MnO)	892	886
		914	903
			908
			913
			925
	δ_s (OMnO)	345	344
			349
	δ_{as} (OMnO)	392	383
			385
		390	
		393	
Cation N–H bands:	$\tilde{\nu}_{as}$ (NH)	3328	3323
	$\tilde{\nu}_s$ (NH)	3230	3252
		3203	
		3167	
	δ_{as} (HNH)	1620	1592
		δ_s (HNH)	1240
			1251
			1236
ρ_r (NH)	675		
Cation bands ^a :	$\tilde{\nu}_{as}$ (CuN)	430	431
	$\tilde{\nu}_s$ (CuN)	379	
	δ_s (NCuN)	305	311
	γ (CuN ₄)	248	
	π (CuN ₄)	160	
	$\tilde{\nu}$ (Cu–O)	194	

Рис. 5. ИК и КР спектры перманганата тетраамминмеди(+2). Взяты из L. Kotai et al, Helvetica Chimica Acta, 2002, v. 85, p. 2316.

Опыт 3. Получение раствора хлорида диамминсеребра(I).

Добавьте в пробирку 1 мл раствора хлорида натрия, а затем внесите 1-2 капли раствора нитрата серебра. Что наблюдается? Полученный осадок растворите в нескольких каплях 25%-ного раствора аммиака. Составьте уравнения реакций, зная, что координационное число центрального атома в комплексе равно двум. Каково строение комплексного иона? Полученный раствор сохраните для последующих опытов.

Опыт 4. Получение хелатных соединений меди(II) с глицином.

1) Получите синий осадок гидроксида меди(II) действием на раствор соли меди(II) раствором гидроксида натрия. Помните, что при недостатке щелочи из раствора выделяется основной сульфат, а не гидроксид.

2) К полученному осадку добавьте раствор аминокислоты – глицина. Что происходит? Запишите уравнение реакции, зная, что образующееся вещество содержит анионы, в которых атом меди окружен двумя бидентатными глицинатными лигандами. Какова геометрия комплексной частицы, если известно, что комплекс имеет геометрические изомеры? Изобразите их структурные формулы.

Опыт 5. Получение раствора тетраиодовисмутата(III) калия.

На дно пробирки добавьте несколько капель раствора нитрата висмута и прибавляйте к нему по каплям раствор иодида калия до выпадения осадка. Часть осадка перенесите в другую пробирку и подействуйте на него избытком насыщенного раствора иодида калия. Что происходит? Каков цвет полученного раствора? Запишите уравнение реакции.

Опыт 6. Получение гидроксидных комплексов металлов и их свойства.

1) В пробирку налейте 1 мл раствора соли цинка и добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия. Что наблюдается? Что образуется при растворении осадка гидроксида в избытке щелочи?

2) Проведите аналогичные опыты с солями хрома(III) и алюминия. Запишите уравнения реакций, предполагая, что координационное число металлов в гидроксидных комплексах равно четырем.

3) Часть раствора тетрагидроксиалюмината натрия перенесите в стакан и добавьте к нему твердый хлорид аммония. Полученную смесь перемешайте. Что наблюдается? Какое вещество выпадает в осадок. Запишите уравнение реакции.

4) Проведите аналогичные опыты с гидроксидными комплексами хрома(III) и цинка.

Опыт 7. Устойчивость комплексных ионов.

Выпишите в лабораторный журнал константу устойчивости иона диамминсеребра(I), а также произведения растворимости хлорида, иодида и сульфида серебра. Используя эти данные, подготовьтесь к объяснению опытов, которые вам предстоит провести. Для проведения этих опытов

используйте готовый раствор хлорида диамминсеребра(I) или приготовьте его заново (опыт 3).

1) Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида диамминсеребра(I) и подействуйте на него 30%-ной азотной кислотой. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции. Выпавший осадок сохраните для следующего опыта.

2) Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида диамминсеребра(I) и подействуйте на него насыщенным раствором иодида калия. Что наблюдается? Какое вещество выпадает в осадок? Дайте объяснение этому факту.

3) На образовавшийся в п. 6.2. осадок подействуйте раствором сульфида натрия. Как изменяется цвет осадка? Запишите уравнение реакции и дайте объяснение этому факту.

4) Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида диамминсеребра(I) и внесите в раствор гранулу цинка или магниевую стружку. Что наблюдается? Какое вещество выделяется из раствора? Запишите уравнение реакции. В какой роли в этой реакции выступает цинк (магний)?

Опыт 8. Синтез полупроницаемых мембран на основе комплексных соединений

Изучите взаимодействие раствора желтой кровяной соли с растворами солей марганца (II), цинка(II), никеля(II), кобальта(II), железа(II), хрома(III). Для этого приготовьте 100 г 4%-ного раствора желтой кровяной соли и разлейте его по трем химическим стаканам. В каждый стакан опустите два-три кристаллика растворимых в воде солей указанных выше катионов.

Внесенные в раствор кристаллики покрываются полупроницаемыми пленками малорастворимых комплексных солей $K_2M^{+2}[Fe(CN)_6]$ ($M = Zn, Ni, Co, Fe$) или $KM^{+3}[Fe(CN)_6]$ ($M = Cr$). Через пленку к поверхности кристалла просачивается вода из раствора. Давление под пленкой возрастает, в некоторых местах она прорывается, и там начинают расти длинные изогнутые «трубки», напоминающие водоросли. Рост продолжается до тех пор, пока не израсходуется весь кристалл внесенной соли.

Запишите уравнения реакций и отметьте цвет мембран.

Опыт 9. Синтез и свойства иодида гексамминникеля(II).

1) Иодид гексамминникеля(II) получают по реакции замещения воды в координационной сфере акваиона никеля на молекулы аммиака. Комплексный катион гексамминникеля(II) осаждается иод-ионами, образуя малорастворимый продукт – иодид гексамминникеля(II). Запишите уравнение реакции и рассчитайте, сколько граммов хлорида никеля, иодида калия и какой объем 25%-ного раствора аммиака (его надо взять с 10%-ным избытком) вам потребуются для получения 1 г комплекса.

2) Отвесьте рассчитанные количества хлорида никеля и иодида калия. Растворите каждое вещество в 5 - 10 мл воды. Отмерьте при помощи мерного цилиндра необходимый раствор аммиака. Синтез проводите в химическом

стакане или конической колбе. К раствору хлорида никеля при перемешивании добавьте раствор аммиака. Выпавший осадок растворяется в избытке реагента. Какой цвет приобрел раствор? К полученному раствору прилейте раствор иодида калия при перемешивании. Раствор с осадком перемешивайте в течение нескольких минут, а затем отделите осадок фильтрованием. Укажите в лабораторном журнале цвет фильтрата. Осадок высушите на воздухе, взвесьте и сдайте преподавателю. Рассчитайте выход продукта.

3) Небольшое количество синтезированного комплекса поместите в сухую пробирку и нагрейте. Что наблюдается? К отверстию пробирки поднесите красную лакмусовую бумажку или фильтровальную бумагу, смоченную раствором фенолфталеина. Сделайте вывод о термической устойчивости комплекса. Запишите уравнение реакции, зная, что при нагревании комплекс легко теряет одну треть молекул аммиака.

4) Изучите взаимодействие синтезированного комплекса с бромной водой, растворами гидроксида и сульфида натрия, азотной кислотой. Запишите уравнения реакций.

Рассмотрите строение комплексного иона в синтезированном комплексе с точки зрения метода валентных связей. Сравните окраску комплекса с окраской аква-иона никеля. Используйте данные электронно-спектроскопии и диаграмму Танабе-Сугано.

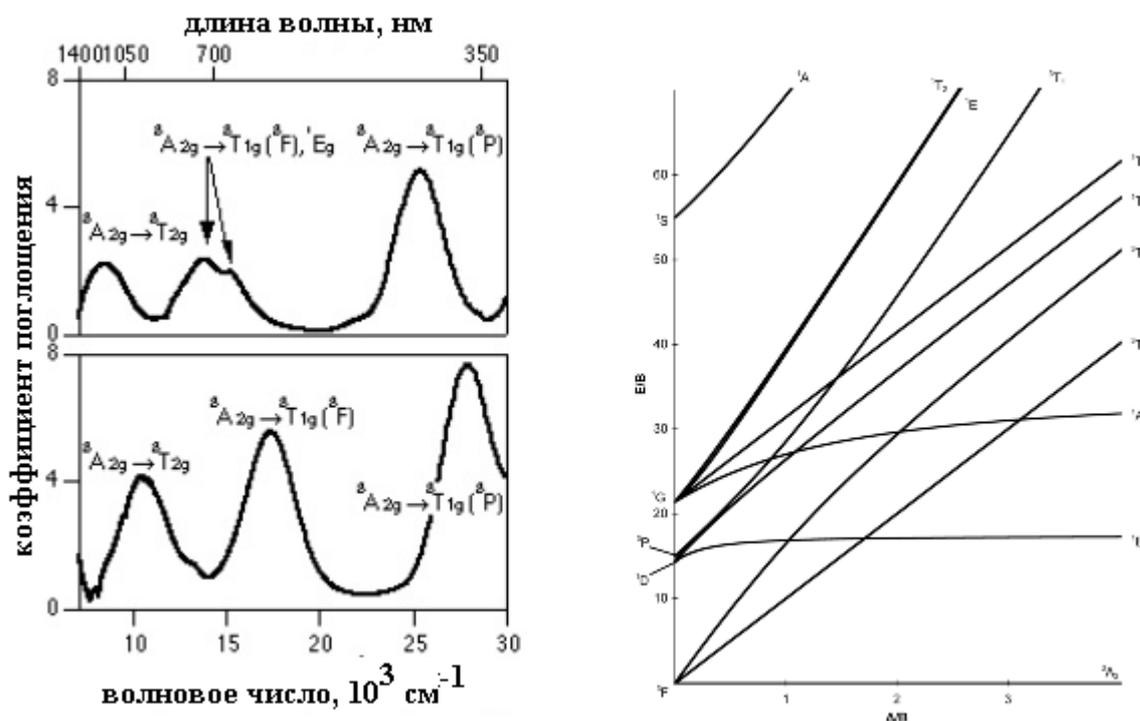


Рис. 6. Электронные спектры ионов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и диаграмма Танабе-Сугано для конфигурации d^8 .

Опыт 10. Синтез и фотохимическое разложение триоксалатоферрата(III) калия.

Отвесьте 2,7 г гексагидрата хлорида железа(III) и растворите его в 10 мл дистиллированной воды. Приготовьте раствор 5,5 г моногидрата оксалата калия в 20 мл воды. Полученные растворы смешайте в колбе, обернутой в плотную черную бумагу или ткань. В растворе образуется триоксалатоферрат(III) калия. Запишите уравнение реакции.

Растворите 3,3 г красной кровяной соли в 25 мл воды. Приготовленный раствор добавьте к раствору в колбе, перемешайте смесь и держите ее в темноте. Полученный раствор представляет собой фоточувствительные чернила. При помощи стеклянной палочки или ватного тампона сделайте надпись чернилами на бумаге (лучше взять бумагу желтоватого оттенка, на которой высохшие чернила практически не видны). Осветите бумагу ярким светом. На ней проявляется синяя надпись. Пользуясь справочной литературой, опишите все наблюдаемые явления.

Ознакомьтесь с резюме статьи, посвященной разложению синтезированного вами комплекса

JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY **12**, 92-101 (1975)

The Photochemistry of Potassium Trisoxalatoferate(III) Trihydrate in the Solid State*

G. G. SAVELYEV, A. A. MEDVINSKII, V. L. SHTSHERINSKII,
L. P. GEVLITCH, N. I. GAVRYUSHEVA, YU. T. PAVLYUKHIN,
AND L. I. STEPANOVA

Department of General and Inorganic Chemistry, Polytechnic Institute, Tomsk, USSR

Received January 3, 1974

The gaseous and solid state products of decomposition on uv exposure of polycrystalline $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ have been investigated by mass-spectrometry, ir- and Mössbauer spectroscopy, and chemical and X-ray phase analysis. CO_2 and CO are obtained as photoproducts. The volume ratio, $CO:CO_2$, generated depends on the exposure conditions and approximately equals 1:3 on photodecomposition in air and 1:2 on decomposition in vacuum. Comparison of the experimental and literature data leads to the following conclusions. The Fe(II)-containing final products of photolysis, radiolysis, and low-temperature (250-260°) thermal decomposition are identical; FeC_2O_4 is missing among the principal final solid state products. Arguments are presented in favor of the view that the Fe(II)-containing final products of photodecomposition is a polymer of composition $(K_2[Fe(C_2O_4)_2])_n$. On the basis of the experimental and literature data, the flow sheet and stoichiometry of the photodecomposition has been determined. A comparison is made of the spectral dependences of photoconductivity and of photolysis in air. The type of charge carrier is established. Questions related to the mechanisms of photodecomposition are discussed.

Опыт 11. Синтез тригидрата триоксалатохромата(III) калия

Внесите в химический стакан емкостью 250 мл 9,0 г дигидрата щавелевой кислоты и 5,0 г оксалата калия моногидрата. Растворите эти вещества при нагревании и перемешивании в 140 мл воды. В другом химическом стакане емкостью 100 мл приготовьте при умеренном нагревании раствор, содержащий 4,0 г дихромата калия и 42 мл воды. К раствору щавелевой

кислоты и оксалата калия медленно, при интенсивном перемешивании по каплям прибавьте раствор дихромата калия. Полученную смесь отдельными порциями вливайте в фарфоровую чашку и выпаривайте воду при умеренном нагревании до появления на поверхности жидкости кристаллов. После этого охладите смесь в бане со льдом. Выпавшие при охлаждении кристаллы отделите от раствора фильтрованием и высушите на воздухе. Перенесите продукт в предварительно взвешенный бюкс.

Взвесьте продукт и рассчитайте выход.

Опыт 12. Серебрение

1) Растворите 0,25 г нитрата серебра в 4 мл воды, к полученному раствору по каплям добавляйте 25%-ный раствор аммиака до полного растворения образующегося осадка. К раствору добавьте 9 мл 3%-ного раствора гидроксида натрия, а затем вновь несколько капель раствора аммиака для удаления мути. Перенесите раствор в мерный цилиндр и доведите его объем до 20 мл.

2) Растворите 0,4 г глюкозы в 8 мл воды, к раствору добавьте одну каплю концентрированной азотной кислоты и прокипятите. Раствор охладите и прибавьте к нему равный объем этилового спирта.

3) Тщательно вымойте пробирку или небольшую круглодонную колбу горячим раствором хромовой смеси. Затем слейте хромпик в отдельную емкость и промойте сосуд под струей воды, а затем – дистиллированной водой. Если сосуд чистый, то на его внутренних стенках нет капель, поверхность равномерно смачивается.

4) Смешайте раствор гидроксида диамминсеребра и раствор глюкозы в соотношении 10 : 1. Налейте приготовленную смесь в вымытый сосуд для серебрения и опустите его в стакан с горячей водой. Постоянно вращайте сосуд так, чтобы находящийся в нем раствор равномерно смачивал все его стороны. Что наблюдается? Запишите уравнения реакций. Объясните, какую роль играет в этом процессе гидроксид натрия.

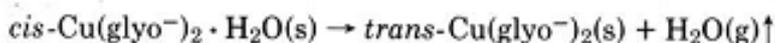
Опыт 13. Синтез изомеров глицината меди (взято из Р. О'Brien, Journal of Chem. Educ., 1982, v. 59, p. 1052)

Form 1 cis-Cu(glyo⁻)₂·H₂O

Copper(II) acetate monohydrate 0.01 mole (2.0 g) is dissolved in 25 cm³ of hot water. 25 cm³ of hot ethanol is added and the solution is kept hot. Glycine 0.02 mole (1.5 g) is dissolved in 25 cm³ of hot water. The two solutions are mixed while hot (~70°C, on a steam bath). The solution is cooled on ice. A needle-like precipitate of *cis*-(Cu(glyo⁻)₂ · H₂O) is obtained. This is filtered at the pump, and the filtrate is preserved. The solid is washed once with ethanol and air dried. Yields in the region of 60% to 70% are achieved easily.

Form 2 $\text{trans-Cu}(\text{glyo}^-)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(a) The crude product from above need not be dried to proceed. A small quantity of the filtrate from 1 ($\approx 10 \text{ cm}^3$) is placed in a small flask with approximately three quarters ($\sim 1.5 \text{ g}$) of the solid reaction product from 1 and 1 g of glycine. This is heated under reflux for 1 hr. After this time the solid is filtered off from the hot solution and air dried. (b) A small quantity of $\text{trans-Cu}(\text{glyo}^-)_2$ may be prepared by heating $\text{cis-Cu}(\text{glyo}^-)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in an oven at 180°C . The reaction below is essentially complete in 10 to 15 min (3).



Infrared spectra of the solids prepared are recorded as nujol mulls between $4,000 \text{ cm}^{-1}$ and 225 cm^{-1} . Alternatively, the students may record spectra between $4,000 \text{ cm}^{-1}$ and 600 cm^{-1} and be provided with a copy of the far infrared spectrum.

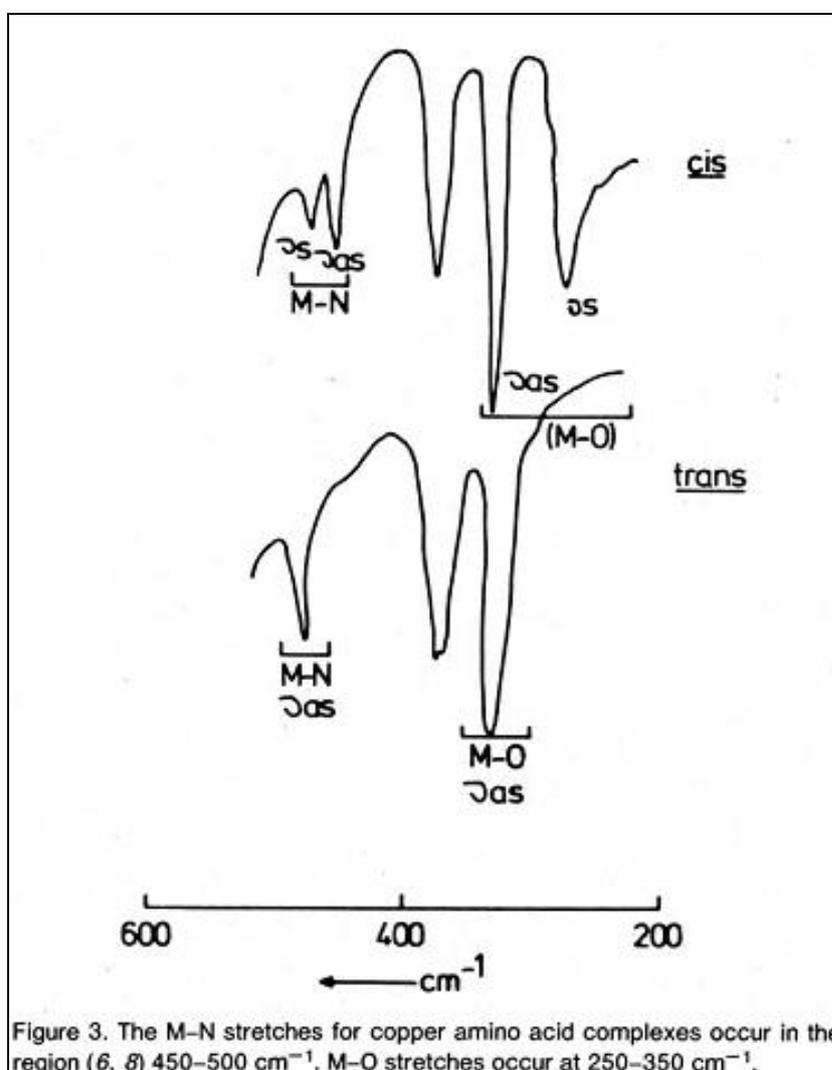


Figure 3. The M-N stretches for copper amino acid complexes occur in the region (6, 8) $450\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$. M-O stretches occur at $250\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$.

Рис. 7. ИК-спектры изомеров

Опыт 14. Получение серии твердых растворов замещения ZnO-CoO на основе оксида цинка

Приготовьте стандартный 10М раствор нитрата кобальта. Приготовьте серию навесок оксида цинка массой 8,1 г каждая. В каждую навеску вносите определенное количество раствор соли кобальта так, чтобы получить серию образцов с различным мольным соотношением элементов. Смеси высушите при 120°C в течение нескольких часов. Нагрейте их до 600°C в течение часа, а затем выдержите при 1000°C в течение 3 часов. Образцы измельчите. Изучите их окраску.

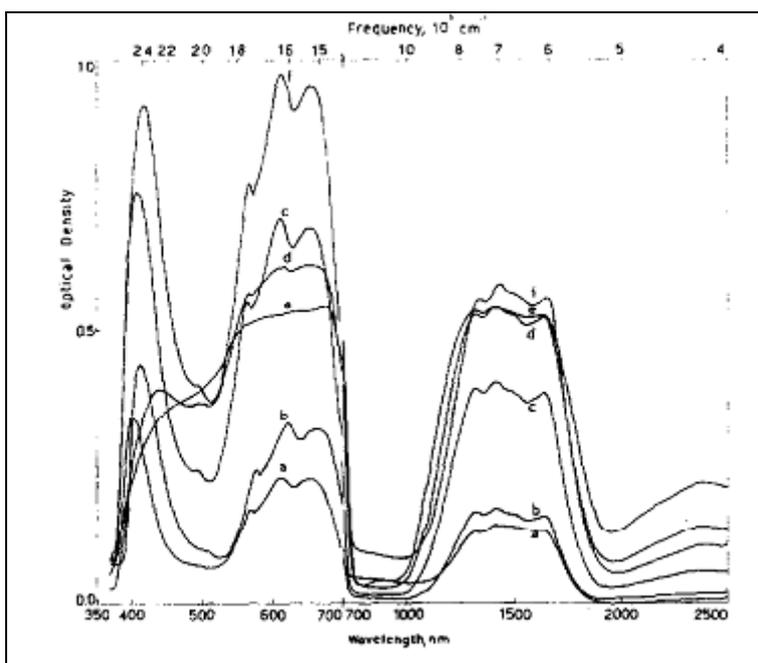


Рис. 8. Спектр поглощения образцов CoO-xZnO (F. Пере, Journal of Solid State Chem, 1975, v. 12, p. 63)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

План работы.

1) Окраска пламени ионами щелочных и щелочноземельных металлов. Причины возникновения окраски, ее интенсивность

2) Проведение качественных реакций в растворах на отдельные (а) катионы, (б) анионы.

Все проводимые реакции записывают в лабораторном журнале

3) Определение неизвестных солей, а также их смесей (на выбор преподавателя)

Таблица 1. Характерные химические реакции на ионы

Ион	Характерные реакции
Ag^+	+ NaCl осадок белого цвета, нерастворимый в кислотах + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ красно-бурое окрашивание или осадок, растворимый в кислотах + Na_2S черный осадок, нерастворимый в кислотах + NaOH коричневый осадок, растворимый в кислотах
Pb^{2+}	+ KI осадок желтого цвета + NH_3 или карбонат аммония белый осадок, нерастворимый в избытке осадителя + Na_2HPO_4 белый осадок, легко растворимый в азотной кислоте и щелочах + Na_2S

Ион	Характерные реакции
	<p>черный осадок, нерастворимый в кислотах $+Na_2SO_4$</p> <p>белый осадок, нерастворимый в кислотах, но растворимый в щелочи и в ацетате аммония $+ Na_2CrO_4$ или дихромат</p> <p>осадок желтого цвета, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в щелочи $+ Na_2S_2O_3$</p> <p>белый осадок, растворимый в избытке осадителя. При кипячении выпадает черный осадок</p>
Ba^{2+}	<p>$+ H_2C_2O_4$ осадок белого цвета</p> <p>$+ Na_2CO_3$ осадок белого цвета</p> <p>$+ Na_2CrO_4$ или дихромат осадок белого цвета нерастворимый в уксусной кислоте.</p>
Ca^{2+}	<p>$+ H_2C_2O_4$ осадок белого цвета</p> <p>$+ Na_2CO_3$ осадок белого цвета</p>
Mg^{2+}	<p>$+NaOH$ белый осадок</p> <p>$+Na_2CO_3$ белый осадок, пузырьки газа</p> <p>$+(NH_4)_2CO_3$ белый осадок образуется только при кипячении или после длительного стояния. Прибавление избытка реагента и этанола к</p>

Ион	Характерные реакции
	<p>холодному концентрированному раствору соли магния вызывает полное осаждение магния.</p> <p>Осадок не образуется, если $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ прибавлять к горячему разбавленному раствору магниевой соли, содержащей хлорид аммония (отличие от ЦЗМ)</p>
Sn^{2+}	<p>+ NaOH</p> <p>белый студенистый осадок</p> <p>+NH_3 или карбонат аммония</p> <p>белый осадок, незначительно растворимый в избытке осадителя</p> <p>+ Na_2S + 2 –3 капли HCl</p> <p>шоколадно-коричневый осадок, нерастворимый в кислоте</p> <p>+ Zn</p> <p>выделение олова в виде губчатой массы на грануле цинка</p>
Al^{3+}	<p>+ NaOH(недостаток) или раствор аммиака</p> <p>осадок белого цвета. Осадок растворяется в избытке раствора щелочи. При добавлении к полученному раствору хлорида аммония вновь выпадает осадок белого цвета.</p> <p>+ Na_2CO_3</p> <p>белый осадок и газ</p> <p>+$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$</p> <p>белый осадок, нерастворимый в уксусной, но растворимый в HCl</p>
Zn^{2+}	<p>+ NaOH(недостаток)</p> <p>Выпадает осадок белого цвета. Осадок растворяется в избытке раствора щелочи. При действии на полученный раствор хлоридом аммония не наблюдается выпадение осадка (отличие от катиона Al^{3+})</p>

Ион	Характерные реакции
Cr ³⁺	<p>+NaOH(недостаток)</p> <p>Выпадает осадок зеленого цвета. Осадок растворяется в избытке раствора щелочи, но нерастворим в аммиаке</p> <p>+ NaOH + H₂O₂, при нагревании желтый раствор</p>
Mn ²⁺	<p>+NaOH</p> <p>бледно-розовый осадок, постепенно буреющий на воздухе</p> <p>+Na₂CO₃</p> <p>белый осадок</p> <p>+(NH₄)₂CO₃</p> <p>белый осадок не растворимый в избытке реагента</p> <p>В пробирку поместить 5 – 6 капель (NH₄)₂S₂O₈ + 1 –2 капли конц H₃PO₄ + 1-2 капли AgNO₃, нагреть на водяной бане. Затем с помощью стеклянной палочки внести каплю исследуемого раствора и перемешать. Розовое окрашивание</p> <p>+ (NH₄)₂C₂O₄ + H₂O₂</p> <p>добавить 2-3 капли 2М NaOH + 2-3 капли H₂O₂ + кристаллы (5 – 8 штук) (NH₄)₂C₂O₄. Землянично-красное окрашивание</p> <p>+ K₄[Fe(CN)₆]</p> <p>белый осадок</p> <p>+ K₃[Fe(CN)₆]</p> <p>бурый осадок, нерастворимый в аммиаке</p> <p>+ KBrO₃</p> <p>фиолетовая окраска</p>
Co ²⁺	<p>+ HCl конц</p> <p>синий раствор</p> <p>+ NaOH</p> <p>синий осадок, в избытке реагента становится розовым, затем переходит в раствор</p>

Ион	Характерные реакции
	<p>+ NH₃ H₂O</p> <p>синий осадок, частично растворимый в избытке реагента с образованием грязно-желтого раствора, постепенно краснеющего на воздухе</p> <p>+Na₂S</p> <p>черный осадок</p> <p>+K₃[Fe(CN)₆]</p> <p>буровато-красный осадок</p> <p>+ NH₄CNS (концентрир раствор)</p> <p>синий раствор</p>
Ni ²⁺	<p>+ NaOH</p> <p>зеленый осадок</p> <p>+Na₂S</p> <p>черный осадок</p> <p>+ NH₃ H₂O</p> <p>зеленый осадок, переходящий в васильково-синий раствор</p> <p>+ фосфат натрия</p> <p>яблочно-зеленый осадок, легко растворимый в кислотах</p> <p>+ K₄[Fe(CN)₆]</p> <p>зеленоватый осадок</p> <p>+ K₃[Fe(CN)₆]</p> <p>желтовато-бурый осадок</p>
Fe ²⁺	<p>+ NaOH</p> <p>Выпадает осадок белого цвета. Возможно образование зеленого осадка («зеленая ржавчина»). Осадок бурет на воздухе.</p> <p>+ K₃[Fe(CN)₆]</p> <p>Выпадает осадок или образуется раствор синего цвета</p>

Ион	Характерные реакции
	<p>+ $K_4[Fe(CN)_6]$ Выпадает осадок белого цвета</p> <p>+ NH_4CNS нет изменений</p> <p>+ $(NH_4)_2CO_3$ белый осадок, буреющий на воздухе</p> <p>+ Na_2S черный осадок, растворимый в кислотах</p>
Fe^{3+}	<p>+ $NaOH$ осадок бурого цвета, с трудом растворимый в избытке реагента</p> <p>+ NH_3 осадок бурого цвета, нерастворимый в избытке реагента</p> <p>+ ZnO (внести в раствор, перемешать, нагреть) бурый осадок</p> <p>+ Na_2HPO_4 желтовато-белый осадок</p> <p>+ $K_4[Fe(CN)_6]$ Выпадает осадок или образует раствор синего цвета</p> <p>+ $K_3[Fe(CN)_6]$ нет осадка, бурое окрашивание</p> <p>+ NH_4CNS образуется раствор темно-красного цвета. Окраска исчезает в присутствии фторид-ионов</p> <p>+ CH_3COONa темно-бурое окрашивание, при кипячении хлопья осадка основной соли. В присутствии лимонной кислоты, глицерина, сахаров осадок не выпадает</p>

Ион	Характерные реакции
	<p>+ сульфосалициловая кислота</p> <p>красно-фиолетовое окрашивание (pH 3 – 5). При добавлении аммиака (pH 9 – 11) окраска переходит в желтую. Контроль pH по индикаторной бумаге!</p> <p>+ Na₂S₂O₃, pH близок к нейтральному</p> <p>красно-фиолетовая окраска, которая быстро исчезает из-за восстановления железа (+ образуется тетратионат!!!)</p>
Cu ²⁺	<p>+ NH₃ H₂O</p> <p>раствор васильково-синего цвета</p> <p>+ Na₂S</p> <p>черный осадок</p> <p>+ NaOH</p> <p>синий осадок, растворимый в избытке аммиака</p> <p>+ Na₂CO₃</p> <p>зеленовато-голубой осадок, выделение газа</p> <p>+ Na₂S₂O₃</p> <p>бесцветный раствор, при кипячении красновато-бурый осадок (Cu₂S)</p> <p>+ KI</p> <p>коричневый осадок, становящийся белым при обработке тиосульфатом</p> <p>+ K₄[Fe(CN)₆]</p> <p>красно-бурый осадок</p> <p>+ Zn</p> <p>красный налет на грануле цинка</p>
NH ₄ ⁺	<p>+ NaOH</p> <p>запах аммиака, изменение окраски влажной индикаторной бумаги от паров аммиака .</p>

Ион	Характерные реакции
CO_3^{2-}	<p>+ HCl выделение газа</p>
SiO_3^{2-}	<p>+ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осадок геля кремниевой кислоты.</p>
SO_3^{2-}	<p>+ HCl выделение газа</p> <p>+ $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ обесцвечивание раствора</p> <p>+ AgNO_3 белый кристаллический осадок, растворимый в избытке реагента. При кипячении полученного раствора – серый осадок</p> <p>+ BaCl_2 белый осадок из нейтральных растворов</p> <p>+ I_2 в кислой среде обесцвечивание</p>
Cl^-	<p>+ AgNO_3 осадок белого цвета. растворяется в избытке раствора аммиака.</p>
Br^-	<p>+ AgNO_3 осадок желтоватого цвета. Плохо растворяется в избытке раствора аммиака. Растворим в тиосульфате</p> <p>+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ белый осадок</p>
I^-	<p>+ AgNO_3</p>

Ион	Характерные реакции
	<p>осадок желтого цвета, не растворяется в избытке раствора аммиака, но растворяется в тиосульфате натрия</p> <p>+ $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>обесцвечивание раствора</p> <p>+ раствор соли железа(+3)</p> <p>коричневое окрашивание, синее в присутствии крахмала</p> <p>+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$</p> <p>желтый осадок</p>
SO_4^{2-}	<p>+ BaCl_2</p> <p>осадок белого цвета, нерастворимый в кислотах и щелочах</p>
S^{2-}	<p>+ Na_2S</p> <p>осадок черного цвета, нерастворимый в кислотах</p> <p>+ $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>обесцвечивание раствора</p>
NO_3^-	<p>+ $\text{Cu} + \text{раствор } \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>при нагревании бурый газ, образование зеленовато-голубоватого раствора</p>
NO_2^-	<p>+ HCl</p> <p>выделение бурого газа</p> <p>+ $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>образование бурого раствора, выделение бурого газа</p> <p>+ AgNO_3</p> <p>бесцветные игольчатые кристаллы, растворимые при нагревании</p> <p>+ NH_4Cl</p>

Ион	Характерные реакции
	<p>при кипячении выделение газа</p> <p>+ FeSO₄ в слабокислой среде</p> <p>выделение бурого газа, образование бурого раствора</p>
PO ₄ ³⁻	<p>+ AgNO₃</p> <p>желтый осадок. Количественное осаждение только в нейтральной среде</p> <p>+ BaCl₂</p> <p>белый аморфный осадок, растворимый в кислотах</p> <p>+ FeCl₃</p> <p>желтовато-белый осадок</p> <p>+ молибденовая жидкость</p> <p>желтый осадок</p> <p>+ ацетат свинца</p> <p>белый осадок</p> <p>+ белок</p> <p>нет изменений</p>
S ₂ O ₃ ²⁻	<p>+ AgNO₃</p> <p>белый осадок, растворимый в избытке осадителя</p> <p>+ BaCl₂</p> <p>белый осадок, растворимый в горячей воде</p> <p>+ H₂SO₄</p> <p>выделение желтого осадка и газа</p> <p>+ раствор иода</p> <p>обесцвечивание</p> <p>+ K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄</p> <p>зеленый раствор</p>

Ион	Характерные реакции
Бораты (в том числе бура)	+ AgNO ₃ белый осадок AgBO ₂ , при нагревании образующий бурый осадок оксида + BaCl ₂ белый осадок Ba(BO ₂) ₂
CH ₃ COO ⁻	+ H ₂ SO ₄ Ощущается запах уксусной кислоты.

Тема 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ТИТРОВАНИЕ

План работы

- 1) Знакомство с методом (стандартные растворы, первичные стандарты, вторичные стандарты, аликвота, стандарт-титр, эквивалентная масса, конечная точка титрования, точность титрования, систематическая ошибка, обработка экспериментальных данных)
- 2) Виды титрований (кислотно-основное, осадительное, кондуктометрическое, окислительно-восстановительное, комплексометрическое), прямое и обратное титрование
- 3) Кривые кислотно-основного титрования
- 4) Знакомство с посудой и оборудованием
- 5) Приготовление стандартного раствора
- 6) Отработка методик титрования (на выбор преподавателя)

Посуда для титрования. Общие сведения

Для проведения титрования используют мерные колбы, конические колбы, пипетки Мора и бюретки. Набор жидкости в пипетку осуществляют при помощи резиновой груши или специального дозатора (пипетатора).

Мерные пипетки (пипетки Мора) представляют собой стеклянные трубки с расширением в средней части. Нижний конец пипетки немного оттянут. В верхней ее части находится круговая метка, до которой набирают жидкость. Чтобы заполнить пипетку нижний ее конец опускают в жидкость до дна сосуда. При помощи груши набирают жидкость, следя, чтобы кончик пипетки все время был погружен. Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2–3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем, придерживая пипетку большим и средним пальцами. После этого ослабляют нажим указательного пальца, жидкость медленно вытекает из пипетки. Как только нижний мениск жидкости

опустится до метки (метка должна находиться на уровне глаз), палец снова прижимают. Пипетку с раствором переносят в колбу для рюю держат левой рукой в наклонном положении. Держа пипетку вертикаль- но, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке колбы (рис. 9). После того, как жидкость стечет, пипетку держат еще несколько секунд прислоненной к стенке колбы, слегка поворачивая ее. Выдуть жидкость из пипетки нельзя, так как пипетка отградуирована с учетом оставшейся в ней капли. По окончании работы пипетки моют и ополаскивают дистиллированной водой.

Бюретки представляют собой стеклянные градуированные трубки, снабженные притертым краном или стеклянным капилляром, присоединенным к бюретке с помощью резиновой трубки. Внутри резиновой трубки находится стеклянный шарик, закрывающий выход жидкости из бюретки. Для вытекания жидкости резиновую трубку оттягивают от шарика. Бюретку заполняют жидкостью через воронку, при этом должен быть заполнен и стеклянный капилляр. Если в капилляре остается пузырек воздуха, кончик капилляра загибают кверху и, подставив под него пустую колбу или стакан, выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален. Перед началом титрования уровень жидкости в бюретке должен быть установлен на нулевом делении. Для этого наливают раствор в бюретку на 2–3 см выше нулевого деления, а затем снимают воронку и сливают избыток раствора. Уровень прозрачных растворов устанавливают по нижнему краю мениска, непрозрачных – по верхнему краю. В процессе титрования жидкость выливают из бюретки по каплям. При отсчете по бюретке глаза должны находиться на уровне жидкости. Рекомендуется устанавливать нулевой уровень бюретки перед каждым титрованием, т. е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. При титровании стараются брать такие аликвоты титруемого раствора, чтобы на титрование расходовалось 10–20 мл рабочего раствора. По окончании работы титрант из бюретки сливают, бюретку моют и ополаскивают дистиллированной водой.

Перед началом титрования необходимо (1) вымыть бюретку, ополоснуть дистиллированной водой, а затем раствором титранта; (2) вымыть пипетку, ополоснуть дистиллированной водой, а затем анализируемым раствором; (3) вымыть колбы для титрования и мерную колбу и ополоснуть их дистиллированной водой.

Аликвоту контрольного раствора с помощью пипетки помещают в колбу для титрования, добавляют 2–3 капли индикатора и, в случае необходимости, вспомогательные растворы (отмеривают цилиндром). Титрование проводят на фоне листа белой бумаги, помещенной на штатив. Опускают капилляр бюретки в колбу с анализируемым раство- ром так, чтобы он был направлен в центр колбы и находился в верхней части ее горла.

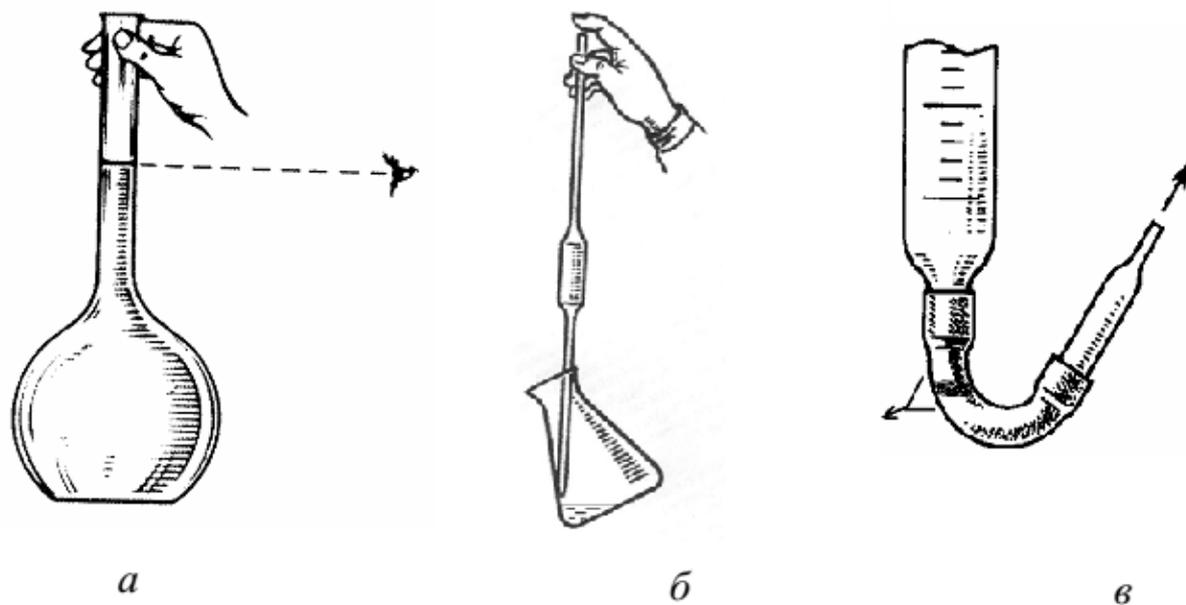


Рис. 9. Правильное заполнение мерной колбы жидкостью (а) и перенос раствора из пипетки в колбу для титрования (б), удаление воздуха из носика бюретки (в)

При титровании титрант приливают по каплям из бюретки в колбу с раствором. Содержимое колбы непрерывно перемешивают плавными круговыми движениями руки. Конец титрования определяют по резкому изменению окраски раствора при добавлении одной капли титранта. Показания бюретки считывают не ранее чем через 30 с после окончания прибавления раствора. Это время необходимо, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. Помните, что при отсчете по бюретке глаза должны находиться на уровне жидкости.

Результаты титрования записывают в журнал в виде таблицы. Каждый контрольный раствор титруют не менее четырех раз. Если результаты трех параллельных титрований отличаются друг от друга более чем на 0,1 мл, титрование повторяют до получения сходимых результатов.

А. Кислотно-основное титрование

Опыт 1. Приготовление и стандартизация рабочего раствора HCl

Точную концентрацию раствора HCl устанавливают по результатам титрования стандарта – раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который реагирует с HCl. Запишите уравнение реакции. Назовите примерное значение pH в конечной точке титрования. Выберите индикатор.

Таблица 2. Интервалы перехода некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал перехода pH	Окраска	
		в кислой среде, молекулярная форма	в щелочной среде, ионная форма
Тимоловый голубой (1-й переход)	1,2—2,8	Красный	Желтый
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красный	Желтый
Метиловый красный	4,4—6,2	Красный	Желтый
Лакмус	5,0—8,0	Красный	Синий
Феноловый красный	6,4—8,0	Желтый	Красный
Тимоловый голубой (2-й переход)	8,0—9,6	Желтый	Голубой
Фенолфталеин	8,0—10,0	Бесцветный	Красный
Тимолфталеин	9,4—10,6	Бесцветный	Синий
Ализариновый желтый	10,0—12,0	Желтый	Сиреневый

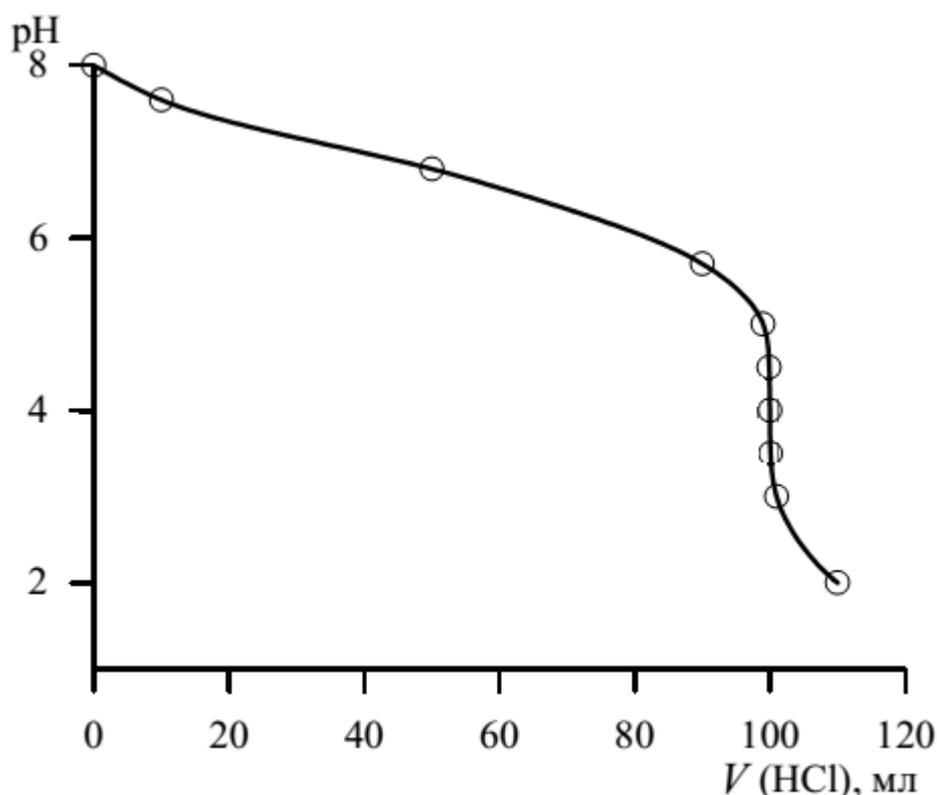


Рис. 10. Вид кривой титрования 0,1 н раствора тетрабората натрия 0,1 н соляной кислотой

Выполнение работы.

1. Приготовление рабочего раствора HCl.

Для определения плотности концентрированного раствора HCl в мерный цилиндр помещают денсиметр и осторожно приливают раствор HCl до всплытия денсиметра. Отсчет показаний денсиметра проводят по верхнему делению шкалы, выступающему на уровне поверхности жидкости. Используя полученное значение плотности, по таблице находят массовую долю (%) или молярную концентрацию (моль/л) HCl в растворе. Исходя из

этого, рассчитывают объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления 1000 мл 0,1 н. раствора.

Таблица 3. Плотность растворов соляной кислоты

d^{20}	Содержание HCl в растворе		d^{20}	Содержание HCl в растворе		d^{20}	Содержание HCl в растворе	
	г/100г	г/л		г/100г	г/л		г/100г	г/л
1,01	2,40	24,24	1,08	16,64	179,7	1,15	30,54	351,2
1,02	4,44	45,29	1,09	18,65	203,3	1,16	32,54	377,5
1,03	6,48	66,74	1,10	20,65	227,2	1,17	34,53	404,0
1,04	8,53	88,71	1,11	22,65	251,4	1,18	36,58	431,6
1,05	10,57	110,99	1,12	24,63	275,9	1,19	38,63	459,7
1,06	12,60	133,6	1,13	26,60	300,6			
1,07	14,63	156,5	1,14	28,56	325,6			

В мерный цилиндр наливают небольшое количество дистиллированной воды (~ 100 мл), затем вносят рассчитанный объем концентрированного раствора HCl, отмеренный другим мерным цилиндром. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до нужного объема. Приготовленный раствор переливают через воронку в склянку для хранения, закрывают, тщательно перемешивают содержимое и наклеивают этикетку.

2. Установление точной концентрации приготовленного раствора (стандартизация).

Исходя из того, что необходимо приготовить 100,0 мл 0,1 н. раствора тетрабората натрия, рассчитывают ориентировочную массу буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Для этого взвешивают тару, помещают в нее рассчитанную массу буры и взвешивают. Навеску аккуратно пересыпают через сухую воронку в мерную колбу, а тару с оставшимися на стенках частицами соли снова взвешивают. По разности находят точную массу вещества, перенесенного в мерную колбу.

Струей горячей воды смывают навеску в мерную колбу (в холодной воде соль плохо растворяется) и добавляют горячей воды до объема колбы. Снимают с колбы воронку и, перемешивают содержимое колбы до полного растворения. Охлаждают раствор до комнатной температуры, разбавляют его дистиллированной водой. Последнюю порцию воды добавляют по каплям до тех пор, пока вогнутый мениск своей нижней частью не совпадет с линией метки на верхней узкой части колбы (следите, чтобы метка находилась на уровне глаз).

Проведите расчет молярной концентрации эквивалента С с точностью до 4-х значащих цифр и приступайте к титрованию.

Бюретку, закрепленную в штативе, промойте небольшим количеством приготовленного раствора кислоты и заполните через воронку этим же раствором кислоты выше нулевой отметки. Приподняв кверху стеклянный

кончик бюретки и нажав на шарик, удалите из трубки пузырьки воздуха. Затем выньте воронку и доведите объем раствора в бюретке до нуля по нижнему мениску.

Промойте пипетку приготовленным раствором тетрабората натрия. При наборе жидкости в пипетку пользуйтесь резиновой грушей или пипетатором.

В чистую коническую колбу переносите пипеткой 10,0 мл раствора тетрабората натрия. Прибавьте к раствору 1–2 капли раствора индикатора. На основание штатива положите лист белой бумаги. Приготовьте раствор свидетеля, добавив в колбу 10–20 мл воды, 1–2 капли раствора HCl и 1–2 капли индикатора. Титрование проводят, добавляя сначала небольшие порции кислоты, а затем по каплям, при непрерывном перемешивании раствора в колбе. Надо зафиксировать момент, когда от одной капли раствора HCl произойдет изменение окраски метилового оранжевого от желтой в оранжевую. Окраску титруемого раствора сравнивают с окраской свидетеля. Титрование повторяют до тех пор, пока объемы кислоты в параллельных пробах будут отличаться не более чем на 0,1 мл.

Все результаты записывают в рабочий журнал. Из трех сходящихся отсчетов рассчитывают среднее значение объема HCl, пошедшего на титрование, а затем вычисляют точную концентрацию приготовленного раствора кислоты.

Результаты представляют в лабораторном журнале в следующем виде:

1) HCl, $\rho =$ _____ г/см³

2) концентрация кислоты = _____ г/л, C (HCl) = _____ моль/л

3) V(HCl) = _____

4)

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) =$$

m = _____

5) Взвешивание: m(масса посуды + вещество) = _____ г

m(посуды после высыпания) = _____ г

m (вещество) = _____ г

6) Объем мерной колбы _____ мл

$C(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) =$ _____ моль/л

7) Результаты титрования

V(Na ₂ B ₄ O ₇), мл	V(HCl), мл

Средний объем раствора = _____ мл

8) Расчет молярной концентрации эквивалента HCl:

$$C(^{1/2}\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$$

C(HCl) = _____ моль/л

Опыт 2. Приготовление 0,1 М раствора HCl из фиксанала (выполняется один опыт на группу учащихся)

В мерную колбу емкостью 1 л поместите химическую воронку, в которую опустите боек. Возьмите ампулу с фиксаналом. Убедитесь, что вами выбран правильный фиксанал. Рассмотрите ампулу. Она имеет углубления с двух сторон. Слегка ударьте ампулу углублением об острие бойка. При помощи второго бойка пробейте верхнее отверстие и дайте содержимому ампулы полностью вылиться. Затем, не меняя положения ампулы, тщательно промойте её изнутри из промывалки дистиллированной водой. Используйте для промывания большой объем воды, в несколько раз превышающий объем ампулы. Затем доведите объем раствора дистиллированной водой до метки. Закройте мерную колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор, переворачивая колбу вверх дном несколько раз.

Опыт 3. Определение концентрации раствора гидроксида натрия методом кислотно-основного титрования

Необходимо определить точную концентрацию приготовленного в опыте 1 0,1М раствора NaOH методом титрования. В качестве первичного стандарта для определения концентрации NaOH будем использовать раствор HCl, приготовленный из фиксанала в опыте 3. Стандартный раствор наливают в бюретку, предварительно вставив в нее воронку. Бюретку заполняют полностью, наливая раствор немного выше деления, принятого за начало отсчёта, а затем избыток раствора сливают в стаканчик. Необходимо следить, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Каждый такой пузырек может сильно понизить точность измерения, поэтому пузырьки удаляют аккуратным постукиванием по носику еще до начала титрования. Для титрования используют три одинаковые конические колбы, которые нумеруют маркером. Они используются в трех параллельных титрованиях. Для увеличения точности определения концентрации титрование необходимо провести не менее трёх раз и взять средний результат. В каждую колбу при помощи пипетки Мора переносят аликвоту раствора гидроксида натрия объемом 10 мл. О том, как правильно отбирать раствор пипеткой, проконсультируйтесь у преподавателя. Затем в каждую колбу добавьте по две капли раствора фенолфталеина, служащего индикатором. Титрование проводят, добавляя стандартный раствор соляной кислоты по каплям и непрерывно перемешивая жидкость в конической колбе плавными движениями руки. Для этого колбу держат в левой руке, а правой регулируют кран на конце бюретки. Момент нейтрализации устанавливают по исчезновению окраски фенолфталеина от последней добавленной капли раствора кислоты. После окончания титрования определяют показания бюретки по нижнему мениску жидкости, который должен касаться метки. Снова заполните бюретку раствором соляной кислоты и повторите

титрование щелочи, находящейся в колбах 2 и 3. Результаты титрования представьте в виде таблицы:

№ опыта	Объём раствора NaOH, мл	Объём стандартного 0,100 М р-ра HCl, мл	C(NaOH), моль/л	Среднее значение C(NaOH), моль/л
1				
2				
3				

Опыт 4. Определение молярной концентрации раствора карбоната натрия методом кислотно-основного титрования.

В мерную колбу объемом 100 мл пипеткой переносят 10 мл приготовленного в опыте 2 раствора карбоната натрия. Колбу доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и отбирают пипеткой три аликвоты по 10 мл раствора в три пронумерованные конические колбы для титрования. В каждую колбу добавляют по две-три капли индикатора метилоранжа. Раствор титруют стандартным 0,1 М раствором HCl, приготовленным в предыдущих опытах. Кислоту из бюретки добавляют по каплям до изменения окраски индикатора от желтой до оранжево-розовой. После добавления каждой порции кислоты взбалтывайте колбу и тщательно перемешивайте раствор. Определите объём израсходованной на титрование кислоты. Титрование повторите ещё три раза, каждый раз доливая в бюретку кислоту до нулевого деления. Результаты опытов запишите в таблицу.

№ опыта	Объём раствора Na ₂ CO ₃ , мл	Объём стандартного 0,100 М р-ра HCl, мл	C(Na ₂ CO ₃), моль/л	Среднее значение C(Na ₂ CO ₃), моль/л
1				
2				
3				
4				

Расчет проводят по формуле:

$$N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = N_1 \times V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$N_1 = N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} / V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$N_2 = 10N_1$$

где N_{HCl} – нормальность раствора хлороводородной кислоты, N_1 – нормальность раствора карбоната натрия в колбе для титрования, N_2 – нормальность исходного раствора карбоната натрия. Рассчитайте молярность исходного раствора и его процентную концентрацию. Найдите погрешность приготовления исходного раствора.

Опыт 5. Определение молярной концентрации раствора карбоната натрия при последовательном титровании

Карбонат натрия по протолитической теории – двухкислотное основание с константами основности $K_{b,1} = 2,1 \cdot 10^{-4}$ и $K_{b,2} = 2,1 \cdot 10^{-8}$. Поскольку отношение $K_{b,1}/K_{b,2}=10^4$, то на кривой титрования Na_2CO_3 наблюдаются два отчетливых скачка титрования. Изучите кривую титрования стандартным раствором соляной кислоты раствора карбоната натрия. Как изменится вид кривой при титровании смеси карбоната и гидрокарбоната натрия? Заполните таблицу

точка эквивалентности	pH	Индикатор	Уравнение реакции	$f_{\text{экв}}$ (Na_2CO_3)
1	8.34			
2	4.25			

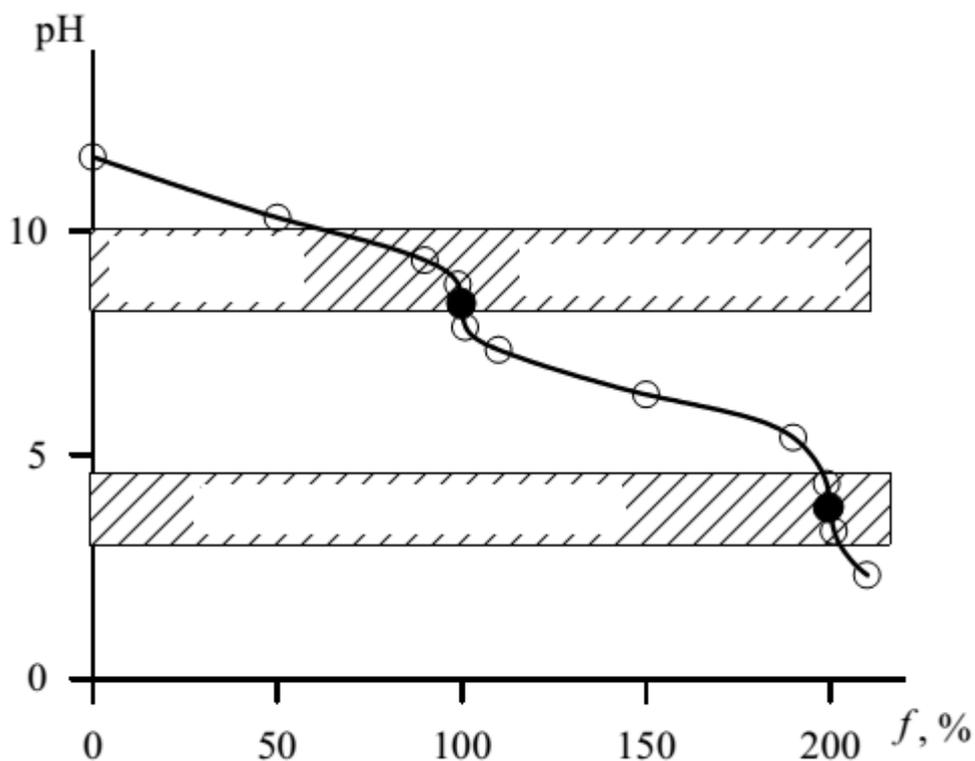


Рис. 11. Кривая титрования раствора карбоната натрия соляной кислотой.

Приборы и посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор HCl , индикаторы – фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Выполнение работы. В мерную колбу получают у лаборантов анализируемый раствор, доводят объем до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу. Прибавляют 1–2 капли

индикатора (фенолфталеина или метилового оранжевого) и титруют стандартным раствором HCl до изменения окраски индикатора.

Результаты титрования аликвоты в присутствии фенолфталеина

V(анализ. р-ра), мл	V(HCl), мл

Средний объем раствора HCl, пошедший на титрование пробы с фенолфталеином:

$$V_{\text{ср}} = \quad \text{мл}$$

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора K_2CO_3 по результатам титрования в присутствии фенолфталеина:

$$C \left(\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3 \right) \cdot V \left(\text{K}_2\text{CO}_3 \right) = C \left(\frac{1}{2} \text{HCl} \right) \cdot V \left(\text{HCl} \right)$$

$$C \left(\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3 \right) =$$

Расчет массы K_2CO_3 :

$$m \left(\text{K}_2\text{CO}_3 \right) =$$

Результаты титрования аликвоты в присутствии метилового оранжевого:

V(анализ. р-ра), мл	V(HCl), мл

Средний объем раствора HCl, пошедший на титрование пробы в присутствии метилового оранжевого:

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора K_2CO_3 по результатам титрования с метиловым оранжевым :

$$C \left(\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3 \right) \cdot V \left(\text{K}_2\text{CO}_3 \right) = C \left(\frac{1}{2} \text{HCl} \right) \cdot V \left(\text{HCl} \right)$$

$$C \left(\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3 \right) =$$

Расчет массы K_2CO_3 :

$$m \left(\text{K}_2\text{CO}_3 \right)$$

Истинный результат:

$$m \left(\text{K}_2\text{CO}_3 \right)$$

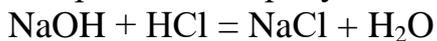
Погрешность определений:

$$\delta =$$

Опыт 6. Определение содержания солей аммония методом обратного титрования

Обратное титрование основано на том, что к анализируемому раствору соли аммония добавляют точно отмеренный, но заведомо избыточный

объем стандартного раствора NaOH и нагревают смесь до полного удаления аммиака. Непрореагировавший избыток NaOH титруют стандартным раствором HCl в присутствии метилового оранжевого:



Приборы и посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования; электрическая плитка.

Реактивы: стандартный раствор NaOH, стандартный раствор HCl, индикатор – метиловый оранжевый, универсальная индикаторная бумага.

Выполнение работы.

Анализируемый раствор получают в мерную колбу объемом 100,0 мл, доводят объем раствора до метки и содержимое колбы тщательно перемешивают. В 2–3 конические колбы переносят одинаковые аликвоты анализируемого раствора и добавляют в каждую из них пипеткой по два таких же объема стандартного раствора NaOH.

Растворы кипятят на плитке до полного удаления аммиака. Полноту удаления контролируют по универсальной индикаторной бумаге. Для этого смоченную дистиллированной водой полоску индикаторной бумаги вносят в пары над кипящим в колбе раствором. Если индикаторная бумага не синееет, то NH₃ полностью удален. Колбы снимают с электроплитки и охлаждают до комнатной температуры. Затем проводят титрование стандартным раствором HCl, добавив 1–2 капли метилового оранжевого. По полученным результатам рассчитывают массу NH₄Cl в анализируемом растворе.

Результаты титрования представляют в виде таблицы

V (анализ. р-ра), мл	V(HCl), мл

Средний объем раствора HCl:

$$V_{\text{ср}} = \quad \text{мл}$$

$$v(\text{NH}_4\text{Cl}) = v(\text{NaOH}) - v(\text{HCl})$$

$$v(\text{NH}_4\text{Cl}) = \quad \text{моль.}$$

моль NH₄Cl содержалось в аликвоте (10,0 мл) анализируемого раствора, а в 100,0 мл моль.

Расчет массы NH₄Cl:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \quad = \quad \text{г.}$$

Истинный результат:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \quad \text{г.}$$

Погрешность определений:

$$\delta =$$

Б. Окислительно-восстановительное титрование

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций. В качестве титрантов используют растворы окислителей или восстановителей с концентрацией 0,05 моль экв/л. Фактор эквивалентности в окислительно-восстановительном титровании показывает, какая доля частицы эквивалентна одному электрону в полуреакции.

Иодометрией называется метод окислительно-восстановительного титрования, при котором о количестве определяемого вещества судят по количеству поглощенного или выделенного иода.

Полуреакция, лежащая в основе метода:



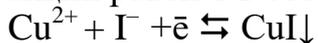
Для фиксирования конечной точки титрования в качестве индикатора используют крахмал, образующий с иодом соединение включения интенсивно синего цвета. Обычно применяют свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала. При титровании стандартным раствором иода крахмал добавляют в титруемый раствор в начале титрования.

Определения с применением иодида проводят титрованием заместителя. К анализируемому раствору добавляют избыток иодида, а затем выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. При этом образуется тетраионат-ион. Запишите уравнение реакции.

Раствор тиосульфата натрия – это вторичный стандартный раствор. Его стандартизируют по дихромату калия или готовят из фиксанала. При использовании иодида крахмал добавляют вблизи конечной точки титрования, когда основное количество выделившегося иода уже оттитровано. Это связано с тем, что крахмал образует очень прочное соединение с иодом, что ведет к перерасходу тиосульфата натрия.

Опыт 7. Иодометрическое определение меди (II)

Определение меди (II) основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} с иодид-ионами с последующим титрованием выделившегося иода стандартным раствором тиосульфата натрия. Фактор эквивалентности Cu^{2+} в этой реакции равен 1 в соответствии с полуреакцией:



$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,153 \text{ В}$, $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}$. Выскажите предположение, почему реакция восстановления меди иодид-ионами протекает. Запишите уравнение реакции.

Реакцию следует проводить в кислой среде для подавления гидролиза. Надо вводить большой избыток раствора KI, так как он расходуется не только на образование I_2 , но идет на связывание Cu^+ в осадок и на образование трииодида KI_3 .

Приборы и посуда: мерная колба (100,0 мл); мерные цилиндры (100 мл и 10–20 мл), пипетка (10,0 мл); бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10%-ный раствор KI , 2 н. раствор H_2SO_4 , раствор крахмала.

Выполнение работы.

Анализируемый раствор получают в мерную колбу на 100,0 мл. Затем доводят водой объем раствора до метки, тщательно перемешивают. Переносят пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора в колбу для титрования. К содержимому колбы прибавляют 3 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 10–15 мл раствора KI . Накрыв колбу часовым стеклом, оставляют смесь на 5 минут в темном месте для завершения реакции. Выделившийся I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при интенсивном перемешивании. Для фиксирования конечной точки титрования используют раствор крахмала.

Титруют не менее 4 раз до получения 3 сходимых результатов. По полученным данным рассчитывают массу меди(II) или ее соли в анализируемой пробе.

Результаты титрования

V (анализ. р-ра), мл	V($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), мл

Средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$V_{\text{ср}} =$ мл

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора Cu^{2+} :

$$v(1/1 \text{ Cu}^{2+}) = v(1/2 \text{ I}_2) = v(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$C(1/1 \text{ Cu}^{2+}) \cdot V(\text{Cu}^{2+}) = C(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$C(1/1 \text{ Cu}^{2+}) = \text{ моль/л}$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \text{ г}$$

Истинный результат:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \text{ г.}$$

Погрешность определений:

$$\delta =$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \text{ г.}$$

Истинный результат:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \text{ г.}$$

Погрешность определений: $\delta =$

В. Комплексометрия

Комплексометрическое титрование основано на способности ионов металлов образовывать комплексы с аминополикарбоновыми кислотами и их солями (комплексонами). Наибольшее распространение получила

этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Y). Она малорастворима в воде, поэтому используется в виде динатриевой соли – трилона Б ($Na_2H_2Y = ЭДТА$).

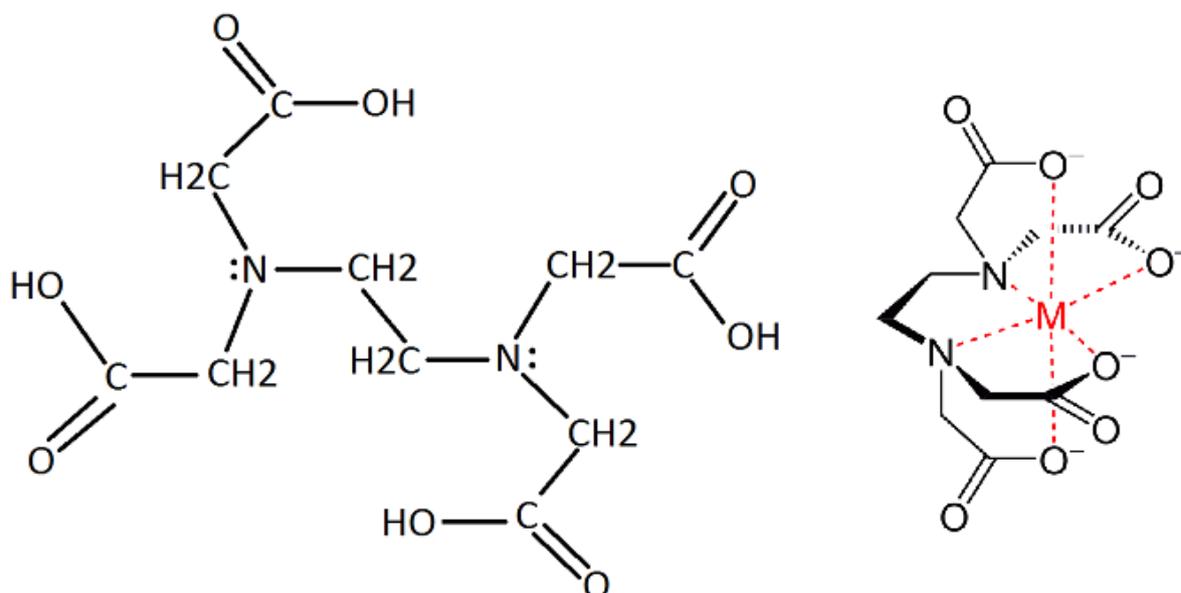
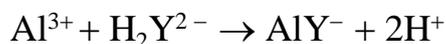
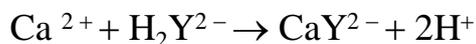


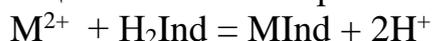
Рис. 13. Этилендиаминтетрауксусная кислота H_4Y и комплекс MY^{2-}

Анион этой соли образует с металлами независимо от их заряда комплексы состава 1 : 1

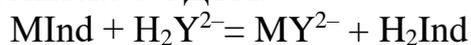


При этом образуются два иона H^+ , что соответствует фактору эквивалентности $f_{\text{эkv}}(\text{ЭДТА}) = 1/2$ и $f_{\text{эkv}}(M^{n+}) = 1/2$. Степень протекания реакции комплексообразования зависит от рН раствора и константы устойчивости образующихся комплексонатов. Катионы d-металлов, образующие устойчивые комплексонаты, могут быть оттитрованы в кислых растворах. Ионы, образующие менее устойчивые комплексонаты (Ca^{2+} , Mg^{2+}), титруют в щелочной среде.

Конечную точку титрования определяют с помощью металлоиндикаторов. Так называют хромофорные органические вещества, образующие с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы, окраска которых отличается от окраски свободного индикатора. При добавлении металлоиндикатора к раствору соли металла происходит реакция комплексообразования:



При титровании раствором ЭДТА ионы металла переходят из менее устойчивого комплекса с металлоиндикатором в более устойчивый комплекс с ЭДТА:



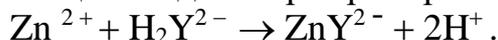
При этом раствор приобретает окраску свободного индикатора.

В качестве титрантов в комплексонометрии применяют стандартные водные растворы 0,05 М ЭДТА, а также стандартные растворы сульфата магния или цинка.

Опыт 8. Стандартизация раствора трилона Б

Для приготовления стандартного раствора ЭДТА используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая хорошо растворима в воде. Растворы ЭДТА устойчивы при хранении. В качестве установочных веществ используют соли цинка или магния. Для создания оптимального значения кислотности среды применяют буферные растворы.

Стандартизация основана на взаимодействии трилона Б с ионами цинка в среде аммиачного буфера. Конечную точку титрования фиксируют с помощью индикатора эриохром черного Т:



Лабораторная посуда: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50 – 100 мл), коническая колба.

Реактивы: ~0,05 н. раствор трилона Б; кристаллический $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, х. ч.; аммиачный буфер с pH 9; индикатор эриохром черный Т в смеси с NaCl 1 : 100.

Выполнение работы: Рассчитывают навеску соли $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 0,05 н. раствора. Взвешивают ее на аналитических весах, помещают в мерную колбу, растворяют навеску в дистиллированной воде и доводят объем колбы до метки.

В колбу для титрования с помощью пипетки Мора переносят аликвоту стандартного раствора соли цинка, добавляют 20 – 25 мл аммиачного буфера и индикатор на кончике шпателя. Титруют раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски раствора в синюю. По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента трилона Б.

Результаты титрования

$V(\text{Zn}^{2+})$, мл	$V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$, мл

Средний объем раствора H_2Y^{2-} :

$$V_{\text{ср}} = \quad \text{мл}$$

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора H_2Y^{2-} :

$$C(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) V(\text{Zn}^{2+}) = C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$$

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = \quad \text{моль/л}$$

Опыт 8. Определение общей жесткости воды

Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалента ионов кальция и магния и выражают в ммоль экв/л. Содержание этих ионов определяют прямым титрованием пробы воды в аммонийном буфере стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохром черного Т:

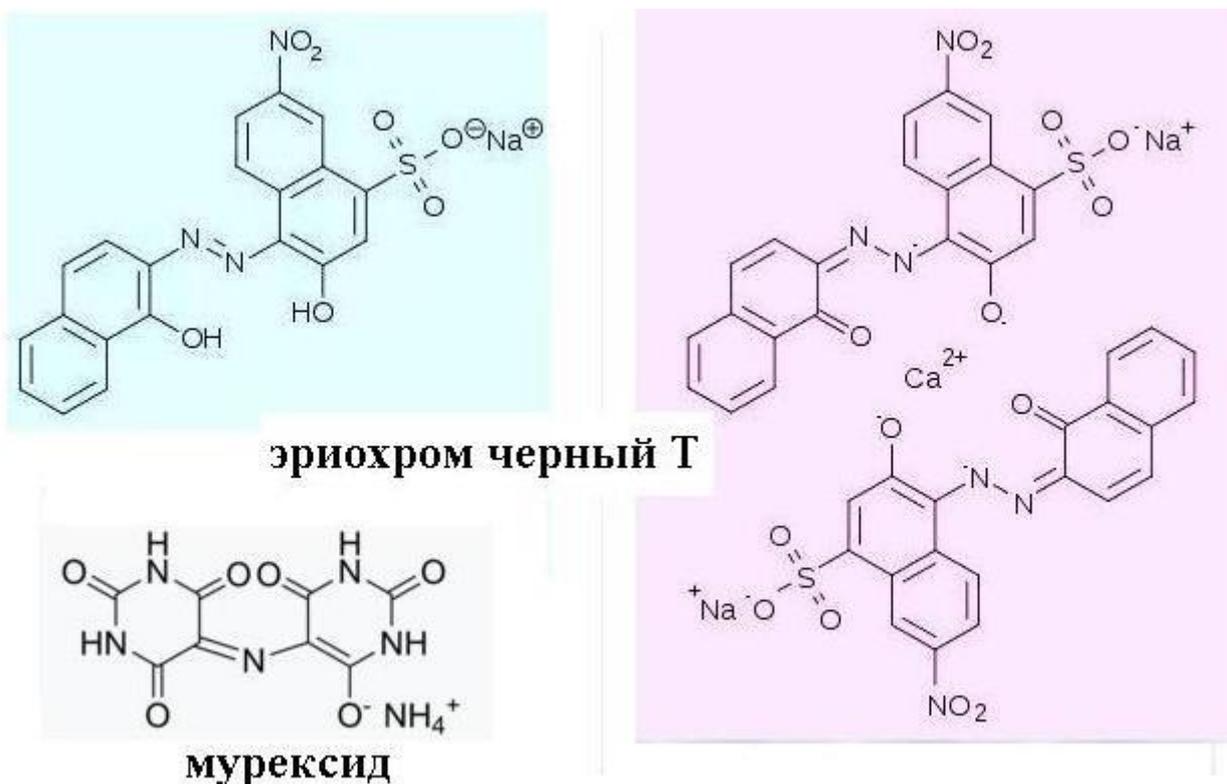
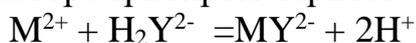


Рис. 13. Металлокомплексные индикаторы

В среде аммиачного буфера эриохром черный окрашен в голубой цвет. Эриохром черный Т образует окрашенные комплексы с солями двух-, трех- и четырехвалентных металлов. Так, комплексы с магнием, кальцием, цинком, окрашены в винно-красный цвет. Эти комплексы менее прочны, чем комплексы этих же металлов с ЭДТА, поэтому при действии ЭДТА они разрушаются. Это приводит к переходу окраски при титровании.

Раздельное определение кальция и магния при их совместном присутствии основано на предварительном определении их суммарного содержания титрованием аликвотной части анализируемого раствора в среде аммонийного буфера в присутствии эриохром черного Т. Определение содержания кальция проводят в такой же аликвотной части раствора в присутствии мурексида. Для устранения мешающего влияния магния в последнем случае в раствор добавляют гранулированный NaOH, что позволяет осадить ионы магния в виде Mg(OH)₂.

Лабораторная посуда: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерный

цилиндр (50–100 мл), коническая колба.

Реактивы: стандартный раствор комплексона III; аммонийный буфер с рН 9; гранулированный NaOH; индикаторы: эриохром черный Т, мурексид, смесь с NaCl 1 : 100

Выполнение работы. Подготовьте для анализа раствор воды, взятый из природного источника. Точно отмеренный объем раствора поместите в мерную колбу, доведите до метки дистиллированной водой.

Для определения суммарной концентрации ионов кальция и магния аликвоту анализируемого раствора с помощью пипетки Мора поместите в коническую колбу, добавьте цилиндром 20–25 мл аммонийного буфера и индикатор эриохром черный Т на кончике шпателя. Титруйте стандартным раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Для определения кальция возьмите такую же аликвоту анализируемого раствора, внесите в него 1–2 гранулы NaOH, мурексид на кончике шпателя и титруйте раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски раствора в фиолетовую.

По результатам титрований рассчитайте содержание кальция и магния в растворе.

Результаты представьте в соединенном виде:

1) Определение общего содержания кальция и магния

V (анализ. р-ра), мл	V(Na ₂ H ₂ Y), мл

Средний объем раствора Na₂H₂Y, пошедшего на реакцию с Ca²⁺ и Mg²⁺ (M²⁺):

$$C(1/2M^{2+}) \cdot V(M^{2+}) = C(1/2Na_2H_2Y) V(Na_2H_2Y)$$

$$C(1/2M^{2+}) = \text{моль/л}$$

2) Определение содержания кальция

V (анализ. р-ра), мл	V(Na ₂ H ₂ Y), мл

Средний объем раствора Na₂H₂Y, пошедшего на реакцию с Ca²⁺:

$$C(1/2Ca^{2+}) \cdot V(Ca^{2+}) = C(1/2Na_2H_2Y) V(Na_2H_2Y)$$

$$C(1/2Ca^{2+}) = \text{моль/л}$$

3) Расчет молярной концентрации эквивалента раствора Ca²⁺:

$$C(1/2Ca^{2+}) \cdot V(Ca^{2+}) = C(1/2Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y)$$

$$C(1/2Ca^{2+}) =$$

$$m(Ca^{2+}) =$$

Истинный результат:

$$m(Ca^{2+}) =$$

Погрешность определений:

$$\delta_1 =$$

4) Расчет молярной концентрации эквивалента раствора Mg^{2+} :

$$v(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = v(\frac{1}{2}\text{M}^{2+}) - v(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$$

$$v(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = C(\frac{1}{2}\text{M}^{2+}) V(\text{M}^{2+}) - C(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) V(\text{Ca}^{2+})$$

$$v(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = \quad \text{моль}$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = v(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = \quad \text{г.}$$

Истинный результат:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = \quad \text{г.}$$

Погрешность определений:

$$\delta_2 =$$

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Данный раздел состоит из двух частей. В первой из них приведены качественные реакции на некоторые группы органических веществ, а также простейшие опыты, рекомендованные учащимся при первом знакомстве с органическим практикумом. После описания некоторых опытов даны дополнительные вопросы, рассчитанные на углубленное знакомство с курсом органической химии. Они включают в себя обсуждение реакционной способности веществ, механизмов реакций и анализ структуры по данным спектральных исследований (спектроскопия ИК и ЯМР).

Вторая часть представлена рядом сложных опытов и синтезов, предназначенных для отработки синтетических навыков работы в лаборатории, особое внимание уделено техникам выделения и очистки веществ: экстракции, перекристаллизации, а также разнообразным вариантам перегонки (атмосферная, вакуумная, азеотропная отгонка). Задачи второй части практикума рекомендованы учащимся, обладающими базовыми навыками обращения с лабораторными электроприборами и посудой, а также опытом сборки приборов и проведения синтезов.

Тема 1. ПРОСТЫЕ ОПЫТЫ И КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

АЛКЕНЫ

Опыт 1. Взаимодействие алкенов с бромной водой

Реактивы:

Стирол ($C_6H_5CH=CH_2$),

Бромная вода (Br_2 / H_2O).

В пробирку внесите 5 капель бромной воды и одну каплю стирола. Что происходит? Какие соединения при этом образуются? Объясните, ссылаясь на механизм этой реакции.

Проведите отнесение сигналов в спектре ЯМР продукта присоединения брома (рис. 1 Приложения).

Опыт 2. Окисление алкенов перманганатом калия

Реактивы:

Стирол ($C_6H_5CH=CH_2$),

0,1М раствор перманганата калия ($KMnO_4$).

В пробирку внесите 5 капель раствора перманганата калия и одну каплю стирола. Что при этом происходит? Какие соединения при этом образуются? Как можно подтвердить их строение?

СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ

Опыт 3. Взаимодействие спиртов с гидроксидом меди (II)

Реактивы:

0,1М раствор сульфата меди (CuSO_4),

2М раствор гидроксида натрия (NaOH),

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),

Глицерин ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) или другой многоатомный спирт (глюкоза, сахароза и т.д.).

В трех пробирках приготовьте гидроксид меди (II). Для этого в пробирку внесите 2 капли раствора сульфата меди, 5 капель раствора гидроксида натрия и взболтайте. Появляется студенистый голубой осадок.

В первую пробирку добавьте 3-4 капли этанола, во вторую – 1 каплю глицерина (или 2-3 капли водного раствора глюкозы), затем нагрейте все три пробирки. Что происходит с растворами при нагревании? Чем обуславливается различие во взаимодействии многоатомного спирта с гидроксидом меди (II) по сравнению с одноатомными спиртами? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 4. Окисление этилового спирта бихроматом калия

Реактивы:

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),

1М раствор серной кислоты (H_2SO_4),

0,1М раствор бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

В пробирку внесите 5 капель этилового спирта. Добавьте 2 капли раствора серной кислоты и 1 каплю раствора бихромата калия. Полученный раствор нагрейте до начала изменения цвета. Отметьте запах образующихся продуктов реакции.

Что при этом образуется? Напишите уравнение соответствующей реакции.

Проведите отнесение сигналов в ЯМР спектрах этанола (рис. 1 Приложения) и этанала (рис. 3 Приложения). Сравните ЯМР спектры этанала (рис. 3 Приложения) и продуктов данной реакции (рис. 4, 5 Приложения). Что является основным продуктом? В каких формах этаналь существует в водном растворе?

Опыт 5. Влияние кислотности на растворимость фенола в воде

Реактивы:

Фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$),

2М раствор гидроксида натрия (NaOH),

2М раствор соляной кислоты (HCl).

В пробирку внесите небольшое количество фенола добавьте 10 капель воды и взболтайте. К полученной мутной эмульсии фенола в воде добавьте 1 каплю раствора гидроксида натрия и взболтайте до растворения. Почему происходит растворение фенола?

К полученному раствору добавьте 2 капли раствора соляной кислоты. Что происходит?

Почему фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты?

Опыт 6. Взаимодействие фенолов с хлоридом железа (III)

Реактивы:

Водная эмульсия фенола,

0,1М раствор пирокатехина,

0,1М раствор хлорида железа (FeCl_3).

В одну пробирку внесите 5 капель водной эмульсии фенола, в другую – 5 капель раствора пирокатехина и добавьте по 1 капле раствора хлорида железа (III). Отметьте окраску растворов.

АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ

Опыт 7. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II) в щелочном растворе

Реактивы:

2М раствор гидроксида натрия (NaOH),

0,1М раствор сульфата меди (CuSO_4),

1%-ный раствор формалина или 0,5%-ный раствор глюкозы.

В пробирку внесите 6 капель раствора гидроксида натрия и добавьте 2 капли раствора сульфата меди. К выпавшему осадку гидроксида меди прибавьте 2-3 капли раствора формалина (или глюкозы) и взболтайте раствор. Нагрейте. Что происходит с осадком после нагревания?

В каких формах существует глюкоза в водном растворе? Сделайте соответствующие выводы на основе данных ЯМР и ИК (см. рис. 6, 7, 8 Приложения). Сравните эти данные со спектрами глюконовой кислоты (рис. 9, 10, 11 Приложения). В чем принципиальное различие в строении продуктов?

Опыт 8. Взаимодействие ацетона с йодом в щелочной среде (галоформная реакция, проба Либена)

Реактивы:

Ацетон ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$),

Раствор йода в иодиде калия (I_2+KI),

2М раствор гидроксида натрия (NaOH).

В пробирку внесите 3 капли раствора йода в иодиде калия и прибавьте 2-3 капли раствора гидроксида натрия, до обесцвечивания раствора. К раствору добавьте 3 капли ацетона. Что при этом происходит? Напишите уравнения реакций.

Каков механизм этой реакции? Вступит ли в аналогичную реакцию ацетофенон (метилфенилкетон)? бензофенон (дифенилкетон)? Почему?

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ЖИРЫ

Опыт 9. Получение этилацетата (реакция этерификации)

Реактивы:

Ацетат натрия (CH_3COONa),

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),

Концентрированная серная кислота (H_2SO_4 конц).

В пробирку внесите небольшое количество безводного ацетата натрия и 10 капель этанола. Добавьте 3 капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагрейте. Отметьте запах образующегося сложного эфира.

Аналогичные реакции можно проводить с другими кислотами (муравьиной, пропионовой, изовалериановой) и спиртами (изопропиловым, бутиловым, амиловым).

Опыт 10. Омыление жиров

Реактивы:

Подсолнечное масло,

40% раствор гидроксида натрия (NaOH),

Насыщенный раствор хлорида натрия (NaCl),

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

В пробирку внесите 5-6 капель масла, 3-4 капли спирта, 3-4 капли раствора щелочи, перемешайте смесь стеклянной палочкой и нагрейте смесь до начала кипения. Через 3-5 мин необходимо проверить полноту омыления: для этого несколько капель смеси перенесите в чистую пробирку, добавьте 1 мл воды и нагрейте при встряхивании. Если проба растворяется в воде нацело, не выделяя капель жира, омыление можно считать законченным, в противном случае нагревание смеси жира и щелочи надо продолжать. К полученной густой жидкости добавьте при перемешивании 5 мл горячего насыщенного раствора хлорида натрия. Жидкость мутнеет и выделяет слой мыла, всплывающий на поверхность. Дайте смеси отстояться на водяной бане в течение нескольких минут, затем охладите пробирку в стакане с холодной водой. Полученное мыло извлеките из пробирки палочкой на предметное стекло. Оставшийся раствор испытайте на присутствие глицерина. Напишите уравнения реакций.

УГЛЕВОДЫ

Опыт 11. Взаимодействие крахмала с йодом

Реактивы:

1%-ный раствор крахмала,

Йодная вода ($\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$).

В пробирку внесите 5 капель раствора крахмала и 1 каплю раствора йода. Добавьте 5 капель воды и нагрейте пробирку, а затем охладите. Объясните наблюдаемые явления.

Опыт 12. Кислотный гидролиз крахмала

Реактивы:

1%-ный раствор крахмала,

1М раствор серной кислоты (H_2SO_4),

Раствор йода в иодиде калия ($\text{I}_2 + \text{KI}$).

В 8 пронумерованных пробирок налейте по 5 мл дистиллированной воды и по 1 капле раствора йода в иодиде калия. В сухую и чистую пробирку внесите 5 мл раствора крахмала и 1 мл раствора серной кислоты. Смесь поместите в кипящую водяную баню. Через 2-3 минуты из пробирки отберите пипеткой несколько капель и внесите их в одну из пробирок с раствором йода. Отметьте окраску раствора. Спустя 1-2 минуты повторите процедуру: несколько капель из пробирки с крахмалом перенесите пипеткой в следующую пробирку с раствором йода. Операцию повторяют с интервалом 1-2 минуты до появления в одной из пронумерованных пробирок светло-желтой окраски, характерной для йода. Опишите и объясните происходящие явления.

Какую структуру имеет крахмал?

Что такое мальтоза, декстрин?

Тема 2. СЛОЖНЫЕ ОПЫТЫ И СИНТЕЗЫ

Опыт 13. Синтез иодоформа

Реагенты:

Карбонат натрия (Na_2CO_3),

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),

Йод (I_2).

Приготовьте раствор 20 г карбоната натрия в 100 мл воды, добавьте 12,5 мл этанола. Нагрейте смесь на водяной бане до 70°C , затем в нагретую смесь внесите при перемешивании небольшими порциями 10 г измельченного йода. Дождитесь, пока раствор не обесцветится, баню уберите, а реакционную смесь оставьте на ночь в вытяжном шкафу. Выпавший осадок отфильтруйте, тщательно промойте водой на фильтре и высушите на воздухе, избегайте воздействия света! Выход 2.5 г (30% по отношению ко взятому йоду). Полученный иодоформ очистите перекристаллизацией из небольшого количества спирта. $T_{\text{пл}} = 119^\circ\text{C}$.

Опыт 14. Синтез 2,2-дифенилпропана

Реагенты:

Фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$),

Ацетон ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$),

35%-ный раствор уксусной кислоты (CH_3COOH),

2М раствор уксусной кислоты (CH_3COOH),

Концентрированная соляная кислота ($\text{HCl}_{\text{конц}}$).

Синтез проводится в вытяжном шкафу!

В конической колбе объемом 100 мл приготовьте смесь 21 г фенола, 4.7 мл ацетона и 2 мл концентрированной HCl. Реакционную смесь нагрейте на водяной бане до 35-40°C и выдержите при этой температуре до тех пор, пока реакционная смесь не затвердеет (2-3 часа). Затем добавьте 30 мл раствора CH₃COOH и тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Осадок отфильтруйте на стеклянном фильтре, промойте на фильтре сначала 10 мл 2М CH₃COOH, а затем 40 мл воды. Перекристаллизуйте из минимального количества 2М уксусной кислоты. Выход 11.5 г (95%). T_{пл} = 151-152 °С.

Опыт 15. Синтез бензойной кислоты

Реагенты:

Бензиловый спирт (C₆H₅CH₂OH),

Концентрированная азотная кислота (HNO₃), d = 1.41 г/мл.

Опыт проводится в вытяжном шкафу! Образующиеся в процессе реакции оксиды азота ядовиты!

В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную механической или эффективной магнитной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, поместите 5 мл (5.35 г) бензилового спирта, нагрейте на кипящей водяной бане и при активном перемешивании добавляйте по каплям 15 мл HNO₃конц. Нагревание продолжайте до исчезновения слоя бензилового спирта, затем реакционную смесь охладите до комнатной температуры. Образовавшийся осадок бензойной кислоты отфильтруйте на стеклянном фильтре. Для полноты перенесения колбу промойте фильтратом и также слейте его на фильтр. Бензойную кислоту перекристаллизуйте из минимального количества воды и высушите на воздухе. Выход 4.8 г (79%). T_{пл} = 120°C.

Опыт 16. Синтез пара-толуолсульфокислоты

Реагенты:

Толуол (C₆H₅CH₃),

Концентрированная серная кислота (H₂SO₄конц), d = 1.84 г/мл;

Хлороводород (HCl газ),

Гидроксид натрия (едкий натр NaOH_{ТВ}).

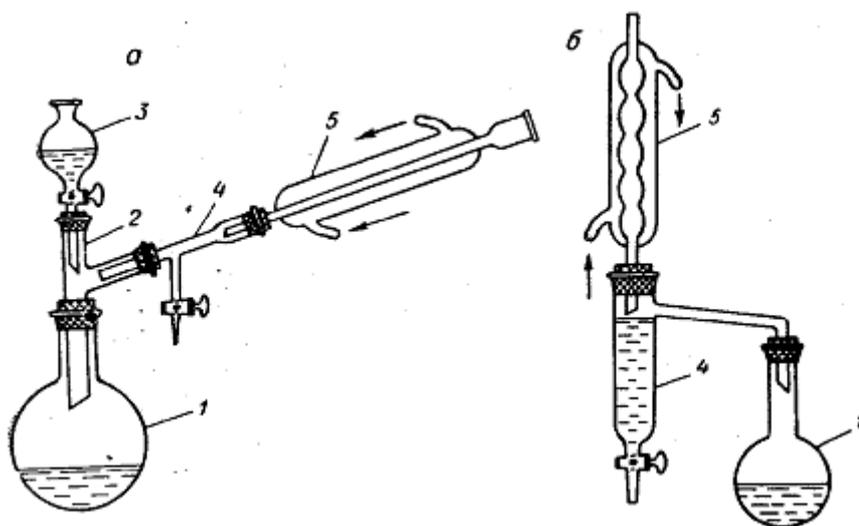


Рис. 14. Приборы для синтезов с азеотропной отгонкой воды: 1 – реакционная круглодонная колба; 2 – двурогий форштосс; 3 – капельная воронка; 4 – ловушка для воды; 5 – обратный холодильник а) Либиха, б) шариковый.

Соберите прибор, изображенный на рисунке. В круглодонную колбу объемом 250 мл, внесите 60 мл толуола и 10 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$, добавьте несколько кусочков битого фарфора. Нижнюю часть ловушки (4) заполните толуолом до отверстия отводной трубки. Реакционную смесь кипятите, образующуюся в ловушке воду (нижний слой), периодически сливайте в мерный цилиндр, не допускайте стекания воды обратно в реакционную смесь. Нагревание продолжайте до прекращения отгонки воды. Затем уберите масляную баню, охладите реакционную смесь до комнатной температуры, добавьте к ней 3 мл воды. Тoluол деkantируйте, продукт реакции (осадок), перенесите на стеклянный фильтр, осторожно отожмите стеклянной пробкой. Полученный гидрат толуолсульфо­кислоты растворите в 20-25 мл воды, добавьте небольшое количество активированного угля, кипятите смесь в течение 15 минут, отфильтруйте в коническую колбу через бумажный фильтр в коническую колбу объемом 100 мл, колбу погрузите в баню с охлаждающей смесью (лед + NaCl или NH_4Cl) и в сильно охлажденный раствор пропускайте ток газообразного хлороводорода. Выделившиеся кристаллы белого цвета отфильтруйте на стеклянном фильтре, отожмите и высушите в эксикаторе (желательно вакуумном) с твердым едким натром для удаления остатков хлороводорода. *n*-толуолсульфо­кислота кристаллизуется в виде гидрата $p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Выход 12.5 г (39% по отношению к серной кислоте). $T_{\text{пл}} = 104\text{-}105\text{ }^\circ\text{C}$.

Опыт 17. Общая методика перегонки в вакууме

Соберите прибор, представленный на рисунке. В прямое горло колбы Кляйзена помещается капилляр таким образом, чтобы его конец не доходил до дна колбы на 2-3 мм. На все шлифованные соединения нанесите

небольшой слой вакуумной смазки для герметичности прибора, убедитесь, что все соединения хорошо притерты (соединения должны не качаться и свободно вращаться); дополнительно укрепите соединения с помощью резиновых стяжек. Выход предохранительной промывалки **7** соедините с водоструйным насосом с помощью вакуумного шланга.

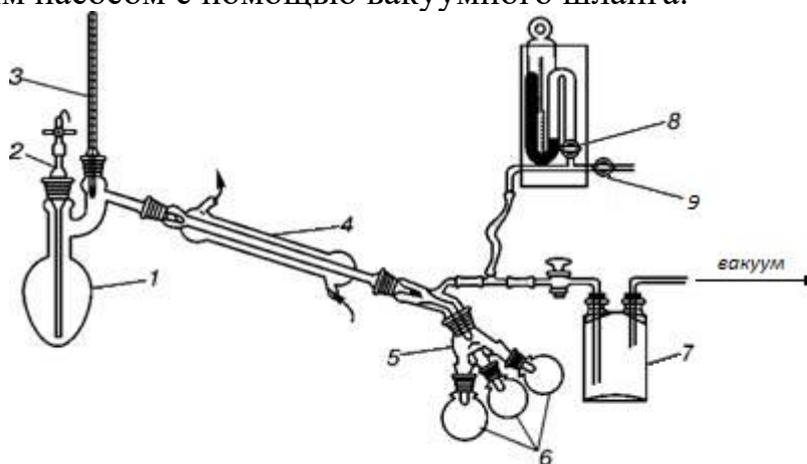


Рис. 15. Прибор для перегонки в вакууме: **1** – колба Кляйзена (вместо нее можно использовать аналогичную круглодонную колбу с насадкой Кляйзена); **2** – капилляр с зажимом; **3** – термометр; **4** – прямой холодильник; **5** – паук; **6** – приемники; **7** – предохранительная промывалка; **8** – ртутный манометр, **9** – кран для связи с атмосферой.

В первую очередь проверьте прибор на герметичность и работоспособность. Для этого зажим капилляра переведите в открытое положение, перекройте кран манометра и включите водоструйный насос. Если насос работает стабильно, медленно закрывайте кран и затем зажим. Обратите внимание, что при наборе вакуума происходит изменение шума насоса. Когда установка выйдет на стабильный режим, определите величину остаточного давления. Для этого осторожно откройте кран манометра **8**, дождитесь установления равновесия в системе и зафиксируйте значение давления по разности высот столба ртути в коленах манометра, затем закройте кран манометра. Кран манометра при атмосферном давлении открывайте с особой осторожностью! Резкое перемещение ртути в манометре может привести к поломке манометра!

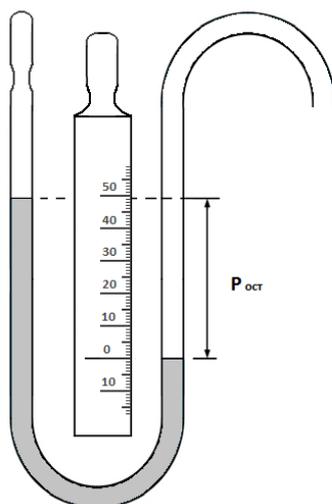
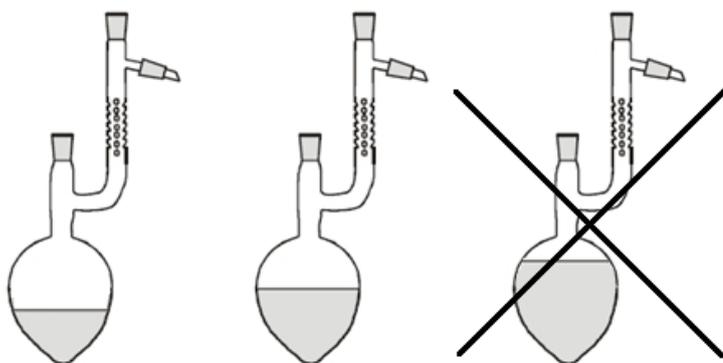


Рис. 16. Определение остаточного давления с помощью ртутного манометра

При нормальной работе водоструйного насоса создаваемое остаточное давление составляет порядка 4-15 мм Hg. Закройте кран манометра и осторожно откройте зажим, затем откройте кран 9. Если установка исправна, в перегонную колбу внесите перегоняемое вещество. Обратите внимание, что уровень жидкости в колбе не должен превышать уровня максимального диаметра колбы!



Постепенно закрывайте кран 9. Если ток воздуха через капилляр слишком бурный, одновременно закрывайте зажим. Когда кран 9 будет полностью закрыт, остаточное давление в системе регулируйте с помощью зажима. Значение остаточного давления должно быть таким, чтобы отгонка целевого соединения происходила при температуре 60-100 °С.

Когда рабочее остаточное давление будет достигнуто, начинайте нагревание. Паук установите в такое положение, чтобы сбор дистиллята происходил в крайний приемник. Если происходит отгонка более летучего компонента (предгон), то затем после нескольких капель целевой фракции сбор дистиллята проводите в следующем приемнике. Аналогично в случае продолжения перегонки при более высокой температуре сбор проводите в третьем приемнике. Перегонку ведите до тех пор, пока уровень жидкости в кубе не окажется близок к концу капилляра 2, затем нагревание уберите,

дождитесь охлаждения прибора, аккуратно откройте зажим и кран 9 (кран манометра должен быть закрыт!), затем остановите водоструйный насос.

Опыт 18. Синтез изопропилхлорида

Реагенты:

Концентрированная (24%) соляная кислота ($\text{HCl}_{\text{конц}}$), $d = 1.12$ г/мл

Изопропанол ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$),

Безводный хлорид цинка (ZnCl_2 б/в),

5%-ный раствор гидрокарбоната натрия (NaHCO_3),

Безводный хлорид кальция (CaCl_2 б/в).

В двугорлую колбу на 250 мл, снабженную высоким дефлегматором, соединенным с нисходящим холодильником, и капельной воронкой поместите 45 г конц. HCl и 68 г хлорида цинка. Приемник, соединенный с холодильником, поместите в баню со льдом. Реакционную смесь нагревайте на плитке и медленно по каплям добавляйте 19 мл изопропанола. При добавлении начинает отгоняться фракция с $T_{\text{кип.}} = 30-45$ °С. При падении температуры отгонки можно увеличить скорость прибавления спирта. Когда температура поднимется до 70 °С, нагревание прекратите. Дистиллят промойте 2 раза равными объемами воды, затем раствора NaHCO_3 до нейтральной реакции и снова воды. Сушите над безводным CaCl_2 и перегоните. Выход изопропилхлорида 72%, $T_{\text{кип.}} = 34 - 36$ °С, $n_D^{20} = 1,3811$.

Опыт 19. Синтез бензилэтилового эфира

Реагенты:

Бензилхлорид ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$),

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),

Гидроксид калия ($\text{KOH}_{\text{ТВ}}$),

2М раствор соляной кислоты (HCl),

Безводный (плавленый) хлорид кальция (CaCl_2 б/в).

Используемый хлористый бензил рекомендуется предварительно очистить перегонкой в вакууме (80 °С / 20 мм Нг). *Хлористый бензил является слезоточивым веществом (лакриматором), раздражает слизистые оболочки глаз и кожу. Операции с хлористым бензилом проводить в вытяжном шкафу в защитных очках и перчатках!*

В круглодонную колбу объемом 200 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместите 4 г KOH и 25 мл этанола. Осторожно нагревайте смесь до практически полного растворения щелочи, затем охладите раствор и добавьте 5.8 мл бензилхлорида, осторожно нагрейте до начала кипения и отставьте плитку. Когда бурная реакция закончится, снова подставьте плитку и кипятите реакционную смесь в течение 20 мин, затем охладите в бане с холодной водой, добавьте 50 мл ледяной воды, закройте колбу пробкой и встряхните до полного растворения твердого вещества. Затем по каплям прибавляйте раствор HCl до кислой реакции водной фракции (по лакмусу). Эфирный слой отделите, промойте 2 раза по 5 мл

водой, высушите над хлористым кальцием, затем перегоните, собирая фракцию при 180-187 °С. Выход около 4 г (60%). $n_d^{20} = 1.4955$.

Опыт 20. Синтез ди-*n*-бутилового эфира

Реагенты:

n-бутанол (C₄H₉OH),

Концентрированная серная кислота (H₂SO₄конц),

3М раствор гидроксида натрия (NaOH),

Насыщенный раствор хлорида кальция (CaCl₂),

Безводный хлорид кальция (CaCl₂ б/в).

В круглодонную колбу объемом 100 мл поместите 35 г *n*-бутанола, и 5 мл H₂SO₄конц, тщательно перемешайте, добавьте несколько кусочков битого фарфора, затем при несильном нагревании отгоняйте легкокипящую фракцию (90 °С). Когда объем дистиллята составит 5-7 мл, перенесите его в делительную воронку, нижний слой слейте в мерный цилиндр, верхний слой слейте обратно в реакционную колбу. Операцию повторяйте до тех пор, пока в дистилляте не перестанет расслаиваться, а реакционная смесь не приобретет бледно-желтую окраску. Затем реакционную смесь охладите, перенесите в делительную воронку, промойте раствором NaOH до щелочной реакции промывных вод (по лакмусу), затем водой (2 раза по 20 мл), затем 20 мл насыщенного раствора CaCl₂, высушите над безводным хлоридом кальция и перегоните, собирая фракцию при 141-144 °С. Выход 18 г (55%). $n_d^{20} = 1.3992$.

Опыт 21. Синтез этилформиата

Реагенты:

Муравьиная кислота 96%-ная (НСООН),

Этанол (C₂H₅OH),

Безводный хлорид кальция (CaCl₂ б/в),

1М раствор карбоната натрия (Na₂CO₃).

В круглодонной колбе объемом 100 мл приготовьте смесь 20 г муравьиной кислоты и 27 мл этанола, добавьте 5 г безводного хлорида кальция. Реакционную смесь нагрейте, затем отгоните образующийся этилформиат (Ткип = 55 °С), приемник при этом должен охлаждаться холодной водой. Полученный эфир промойте водой, раствором Na₂CO₃, затем снова водой, высушите над безводным хлоридом кальция и перегоните на водяной бане из колбы с высоким дефлегматором. Выход 26 г (84%). $n_d^{20} = 1.3600$.

Опыт 22. Синтез трибутилбората

Реагенты:

n-бутанол (C₄H₉OH),

Борная кислота (H₃BO₃),

Безводный карбонат калия (поташ, K₂CO₃ б/в).

В двугорлую колбу, снабженную капельной воронкой и высоким дефлегматором, поместите 6.2 г борной кислоты и 41 мл (33.8 г) *n*-бутанола,

нагрейте реакционную смесь до слабого кипения (90-91 °С), чтобы в час отгонялось ~10 мл. Примерно через 30 мин отделите верхний слой дистиллята (бутанол), встряхните его с поташом и через капельную воронку внесите обратно в реакционную смесь. Операцию повторяйте до тех пор, пока температура у отвода дефлегматора не поднимется до 110-112 °С. Содержимое реакционной колбы быстро перенесите в тщательно высушенную колбу Кляйзена и перегоните в вакууме, вход капилляра соедините с хлоркальциевой трубкой. Вначале отгоняется остаток бутилового спирта, отгонка трибутилбората происходит при 103-105 °С /8 мм Hg или 114-115 °С /15 мм Hg. Выход 20-22 г (87-92%), $n_D^{20} = 1.4080$.

Опыт 23. Фракционная перегонка скипидара. Построение распределительной диаграммы

Работа производится исключительно в вытяжном шкафу! Скипидар токсичен, его пары могут вызывать раздражение слизистой оболочки носа.

Перегонку не начинать без согласия преподавателя!

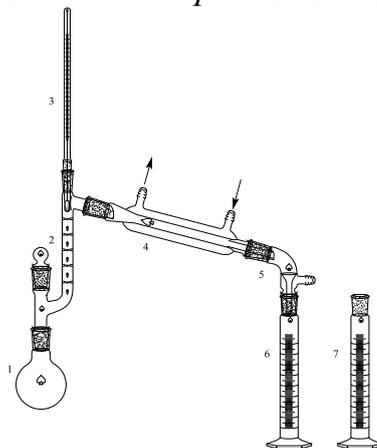


Рис. 17. Прибор для перегонки скипидара: **1** – круглодонная колба; **2** – насадка Кляйзена с елочным дефлегматором; **3** – термометр с диапазоном измерения 50-200 °С; **4** – прямой холодильник; **5** – аллонж; **6, 7** – мерные цилиндры. Колбу **1** с насадкой **2** можно заменить колбой Кляйзена с елочным дефлегматором или колбой и елочным дефлегматором.

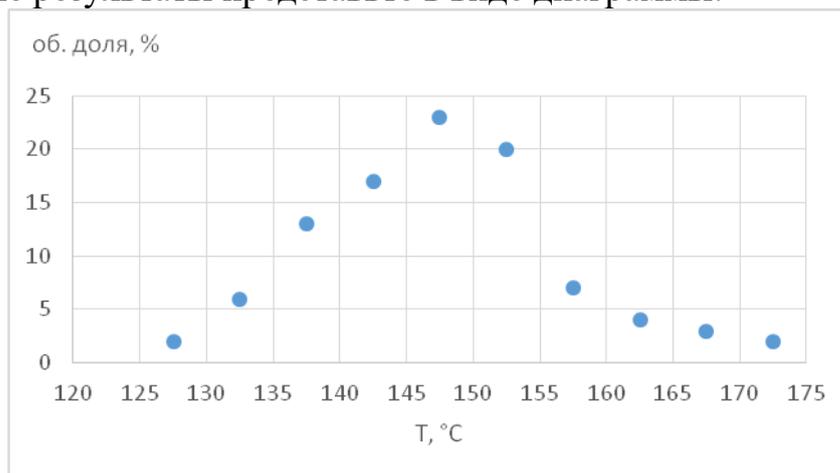
Соберите прибор, изображенный на рисунке. Убедитесь, что все шлифованные соединения хорошо притерты. В круглодонную колбу **1** объемом 250 мл внесите 100 мл живичного скипидара и несколько кусочков битого фарфора. После того, как прибор полностью подготовлен, начинайте нагревание, для более эффективного нагрева рекомендуется прикрыть нагреваемую колбу асбестовым покрывалом или стекловолокном. Зафиксируйте температуру начала перегонки по появлению в приемном мерном цилиндре первой капли дистиллята. Когда температура поднимется на 5 °С, поменяйте приемный цилиндр, зафиксируйте объем соответствующей фракции, перенесите ее в пронумерованную емкость. Через каждые 5 °С замер фракции проводите аналогично, фракцию сливайте в

следующую емкость. Перегонку ведите до тех пор, пока в кубе не останется меньше 5 мл остатка. Не допускайте перегонки досуха!

Данные по замеру фракций заносите в таблицу следующего вида:

№ фракции	Температура начала отбора, °С	Объем фракции, мл	Объемная доля фракции, %
1			
2			
...			

Полученные результаты представьте в виде диаграммы:



На оси абсцисс обозначьте середины диапазонов температур для фракций скипидара, на оси ординат – соответствующую объемную долю этой фракции.

Полученные фракции скипидара сохраните для получения основы для нанесения надглазурных красок.

Опыт 24. Получение стирола (деполимеризация полистирола)

Опыт выполняется один на группу. Работа производится исключительно в вытяжном шкафу! Находиться рядом с прибором во время реакции только в защитных очках!

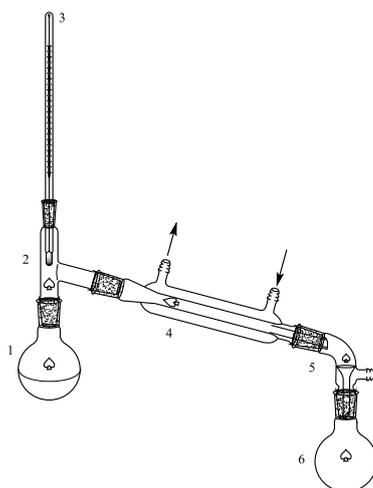


Рис. 18. Прибор для получения стирола: **1** – круглодонная колба; **2** – насадка Вюрца; **3** – термометр для измерения высоких температур (100-370 °С); **4** – прямой холодильник; **5** – аллонж; **6** – приемник.

Соберите прибор, изображённый на рисунке. В круглодонную колбу **1** поместите 40 г измельчённого полистирола. В случае использования пенополистирола (пенопласта) в качестве исходного материала необходимое количество пенопласта небольшими кусочками погрузите в стакан с 40 мл толуола, затем образовавшуюся пасту перенесите в колбу, добавьте несколько кусочков битого фарфора. Убедитесь, что все соединения прибора хорошо притерты. Начинайте осторожно нагревать колбу, дождитесь полной отгонки толуола, затем нагревание можно усилить, дополнительно закройте колбу асбестовым или стекловолоконным покрывалом. Деполимеризация полистирола сопровождается образованием аэрозоля. Образующийся стирол собирайте в чистую колбу-приемник, первые капли дистиллята имеют желтоватое окрашивание, в дальнейшем дистиллят не окрашен. После того, как в приемнике соберется 25-27 мл стирола, нагревание прекратите. Ни в коем случае не допускайте перегонки досуха! Полученный стирол используйте в последующих опытах.

Опыт 25. Получение формалина (деполимеризация параформа)

Формальдегид – токсичный газ! Работа производится исключительно в вытяжном шкафу! Находиться рядом с прибором во время реакции только в защитных очках!

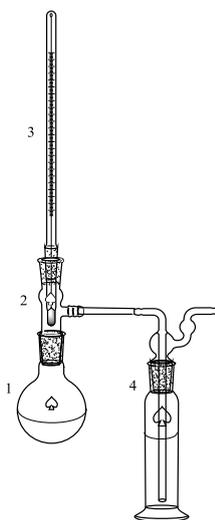


Рис. 19. Прибор для получения формалина: **1** – круглодонная колба; **2** – насадка с газоотводной трубкой; **3** – термометр; **4** – промывалка. Вместо промывалки **4** можно использовать простой стакан, в который опущена газоотводная трубка.

Соберите прибор, изображённый на рисунке. В круглодонную колбу **1** объемом 100 мл поместите 20 г параформа, газоотводную трубку опустите в стакан или промывалку **4** объемом 100 мл с 20 мл холодной воды таким образом, чтобы конец трубки был опущен в воду. Убедитесь, что все соединения хорошо притерты, начинайте осторожно нагревать, пока параформ не расплавится, а затем не начнётся выделение формальдегида. Нагреваете регулируйте таким образом, чтобы поток газообразного формальдегида был не слишком сильным. *Ни в коем случае не допускайте перегонки досуха!* Полученный водный раствор формальдегида (формалин) используйте в последующих опытах.

Опыт 26. Получение хлорида трис-(этилендиамин)никеля (II)

Реагенты:

Гексагидрат хлорида никеля (II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

Этилендиамин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$),

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

В стакане объемом 50 мл приготовьте раствор 6 г хлорида никеля в 3 мл дистиллированной воды. Для более быстрого растворения процесс можно проводить при небольшом нагревании. Полученный раствор охладите на ледяной бане, затем при охлаждении небольшими порциями внесите 5 г (5.6 мл) этилендиамина. Следите, чтобы температура раствора не слишком сильно поднималась, поскольку реакция очень экзотермична. После прибавления раствор охладите, затем добавьте 10 мл предварительно охлажденного этанола. Спустя 10 минут баню уберите, образовавшиеся кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте двумя порциями этанола по 5 мл, кристаллы перенесите в чашку Петри и высушите на воздухе.

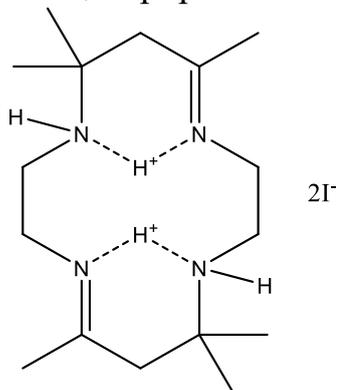
Опыт 27. Получение макроциклического лиганда – 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диена дигидроиодида (L1·2HI)

Реагенты:

Этилендиамин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$),

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ацетон ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$),

Концентрированная иодоводородная кислота (47% HI).

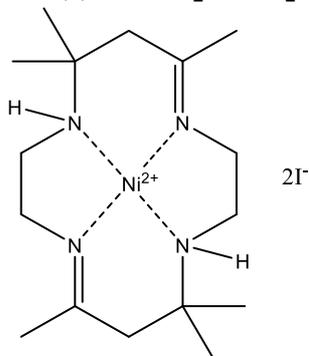


В стакане объемом 100 мл приготовьте раствор 5.9 г (6.6 мл) этилендиамина в 5 мл этилового спирта, охладите раствор на ледяной бане, затем по каплям прибавьте эквимольное количество (18.1 мл) концентрированной иодоводородной кислоты, скорость регулируйте таким образом, чтобы разогрев смеси был не слишком сильным. После прибавления HI добавьте 15 мл ацетона и оставьте реакционную смесь на ночь, стакан закройте часовым стеклом. Полученный белый кристаллический порошок отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите на фильтре в токе воздуха. Выход 2.7 г (~20%).

Каков механизм данной реакции? Чем обусловлен низкий выход лиганда?

Проведите отнесение сигналов в спектре ЯМР этого лиганда (рис. 12 Приложения).

Опыт 28. Получение комплекса никеля (II) с макроциклическим лигандом L1 $[\text{NiL1}]^+\text{I}_2^-$



Реагенты:

Дигидрат ацетата никеля (II) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),

Лиганд L1 (см. предыдущий синтез).

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместите ацетат никеля в количестве, эквивалентном по отношению к лиганду, (см. предыдущий синтез, $M_w(L1) = 280$ г/моль); растворите его в 40 мл этанола, затем добавьте лиганд и кипятите раствор с обратным холодильником в течение 1 часа. Полученную смесь отфильтруйте на бумажном фильтре, фильтрат упарьте на паровой бане или роторном испарителе, пока не начнется кристаллизация продукта. Оставьте смесь на ночь, затем осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, при необходимости очистите перекристаллизацией из этанола.

Опыт 29. Получение комплекса никеля (II) с макроциклическим лигандом L1 $[NiL1]^+Cl_2^-$ (Темплатный синтез)

Реагенты:

Хлорид трис-(этилендиамин)никеля (II) $[Ni(en)_3]^{2+}Cl_2^-$,

Ацетон ($CH_3C(O)CH_3$),

Активированный уголь (необязателен).

В стакане объемом 50 мл приготовьте раствор 5 г хлорида трис-(этилендиамин)никеля в минимальном количестве ацетона, зафиксируйте добавленный объем, затем добавьте еще половину от этого объема. Стакан накройте часовым стеклом и оставьте реакционную смесь на 7 суток. Затем упарьте раствор досуха и растворите в минимальном количестве горячей воды, добавьте небольшое количество активированного угля и кипятите в течение 15 минут при перемешивании и отфильтруйте в горячем состоянии. Фильтрат охладите на ледяной бане, образовавшийся осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, затем перенесите его в чашку Петри и высушите на воздухе. При необходимости перекристаллизуйте из воды.

Сравните выходы целевого комплекса никеля по отношению к исходному этилендиамину в классическом (см. выше) и в темплатном варианте. Какова роль катиона металла во втором варианте?

Опыт 30. Получение природных ароматических масел

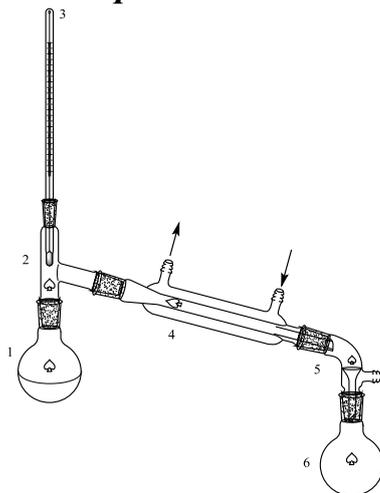


Рис. 20. Прибор для перегонки масел: **1** – круглодонная колба; **2** – насадка Вюрца; **3** – термометр; **4** – прямой холодильник; **5** – аллонж; **6** – приемник.

Соберите прибор, представленный на рисунке. Круглодонную колбу **1** объемом 500 мл заполните на треть предварительно измельченным природным сырьем, затем добавьте дистиллированной воды до половины объема. В колбу приемник **6** внесите 15-20 мл воды. Убедитесь, что все соединения хорошо притерты, начинайте нагревание, для большей эффективности нагревания колбу закройте асбестовым или стекловолоконным покрывалом. Наблюдайте за процессом дистилляции, попадание капель дистиллята в приемник должно сопровождаться помутнением. Следите, чтобы в кубе всегда была вода, периодически пополняйте ее количество. Перегонку превращайте, когда капли дистиллята перестанут мутнеть. Полученную органическую фазу в приемнике отделите на делительной воронке. Если в приемнике образуется устойчивая эмульсия, экстрагируйте масло несколькими порциями гексана, органическую фазу отделите и упарьте.

ПРИЛОЖЕНИЕ

П.1. Неорганическая химия

Таблица 1. Плотность водных растворов карбоната натрия при 20°C

ω, %	ρ, г/мл	ω, %	ρ, г/мл
2,0	1,0190	10,0	1,1029
4,0	1,0398	12,0	1,1244
6,0	1,0606	14,0	1,1463

Таблица 2. Растворимость некоторых солей в воде (г безводной соли в 100 г воды)

Формула	Растворимость безводной соли (в г/100 г воды) при температуре									
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	3,0	4,0	5,9	8,4	11,7	17,0	24,8	40,0	71,0	109,0
KCl	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,1	51,1	54,0
KNO ₃	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110,0	138	169	202
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0
K ₂ Cr ₂ O ₇	5,0	7,0	12,0	20,1	26,9	37,0	46,9	58,0	70,1	82,1
CuSO ₄ ·5H ₂ O	14,3	17,4	20,7	25,0	28,5	33,3	40,0	47,1	55,0	64,2

Таблица 3. Произведения растворимости (ПР) некоторых солей

Формула	pПР = -lgПР	Формула	pПР = -lgПР
AgCl	9,75	Cu(OH) ₂	19,08
AgBr	12,28	CuI	11,9
AgI	16,08	BaSO ₄	9,97
Ag ₂ S	49,2	CaCO ₃	8,42

Таблица 4. Константы устойчивости некоторых комплексных ионов (водные растворы, 20°C)

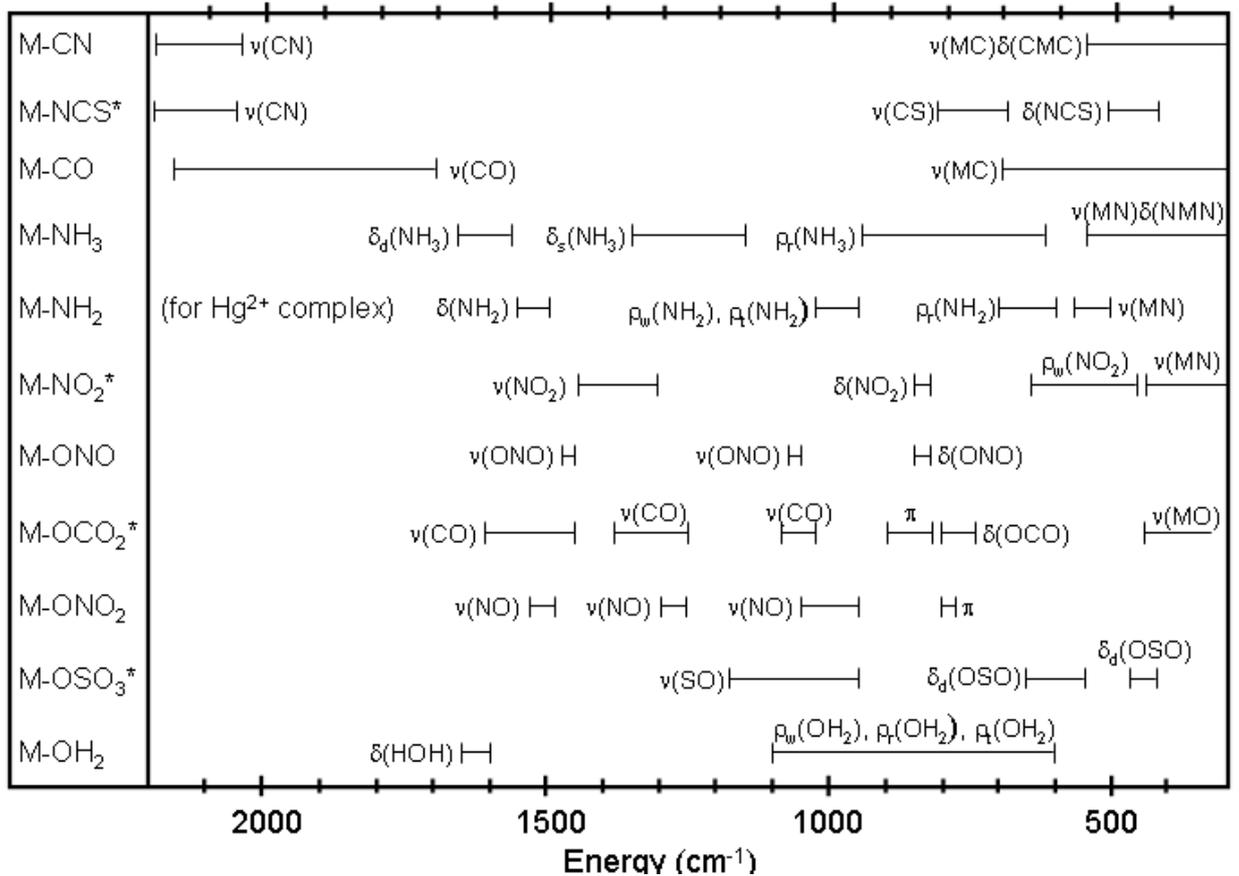
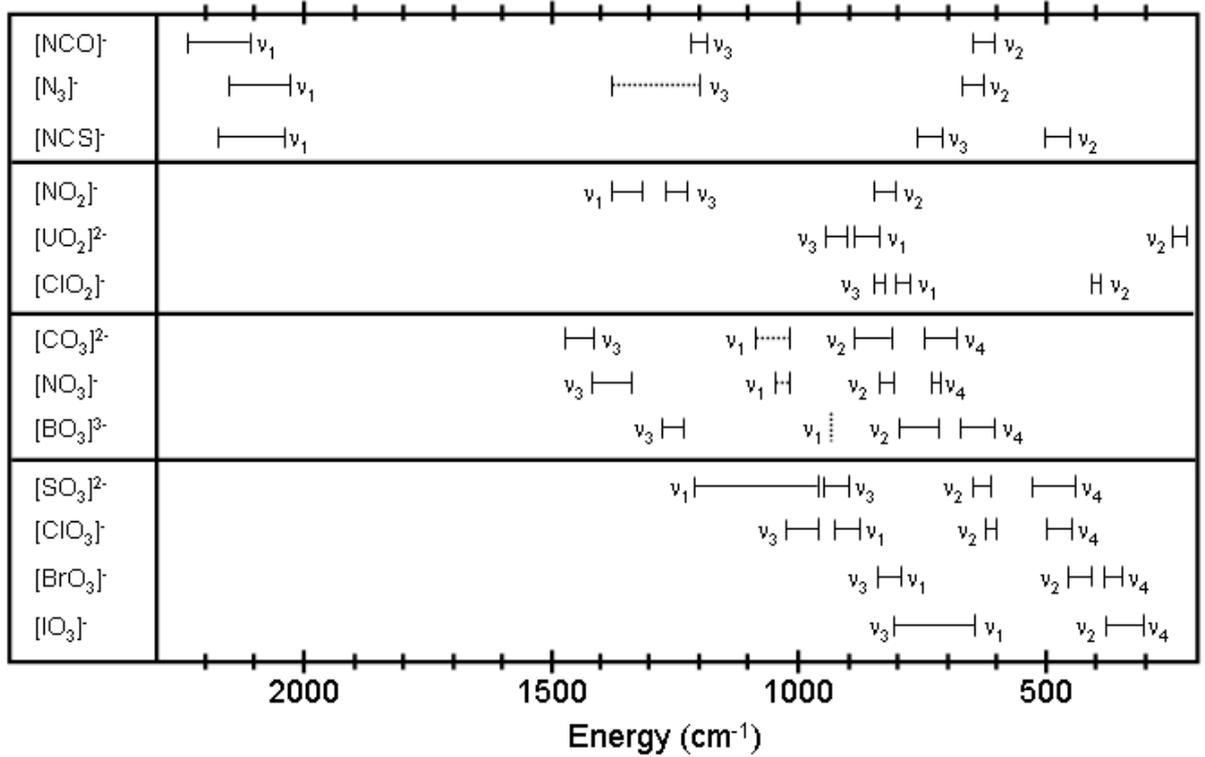
Формула	lgK	Формула	lgK
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	7,23	[Cr(OH) ₄] ⁻	28,6
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	12,03	[Al(OH) ₄] ⁻	33
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	9,08	[Fe(OH) ₄] ⁻	34,4
[Fe(NH ₃) ₄] ²⁺	3,7	[Zn(OH) ₄] ²⁻	14,8
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	8,01	[BiI ₄] ⁻	14,95
[Fe(CN) ₆] ³⁻	43,9	[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	20,2
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	36,6	[Fe(H ₂ O) ₅ (SCN)] ²⁺	3,03

Таблица 5. Некоторые стандартные электродные потенциалы

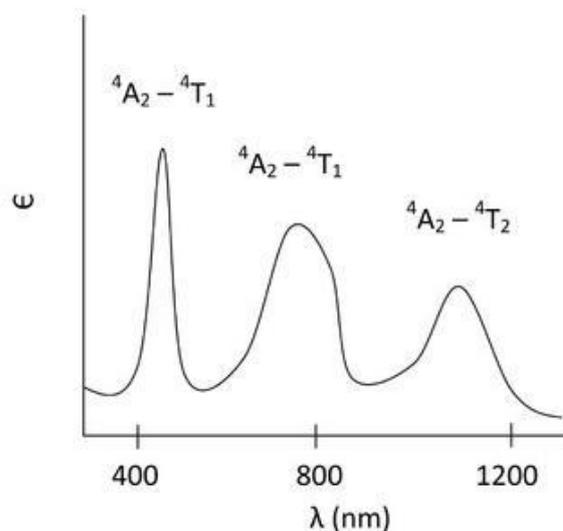
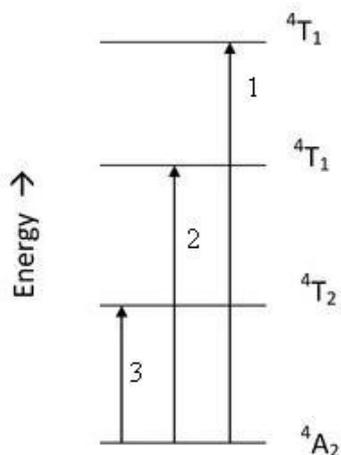
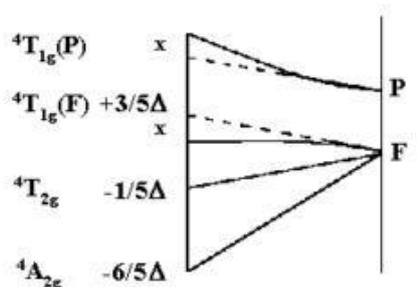
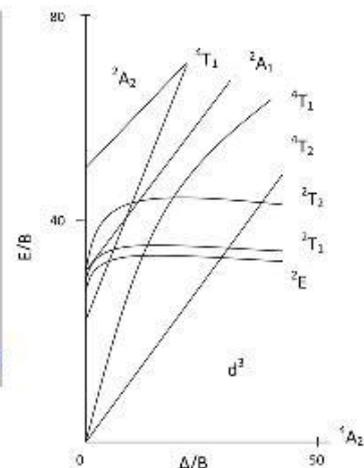
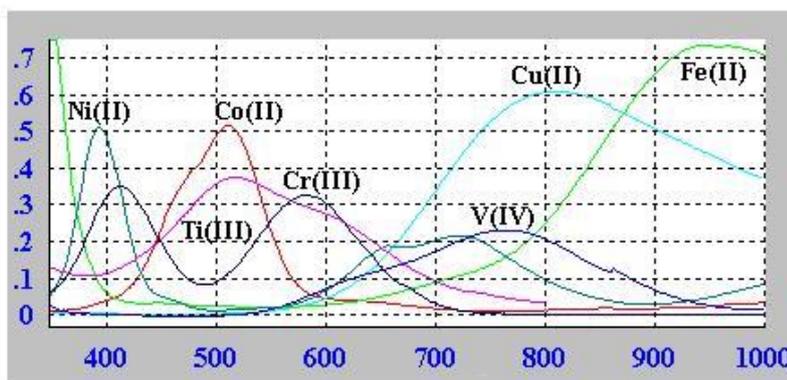
Процесс	E°, В	Процесс	E°, В
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,229	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	0,558
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,359	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,087	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$I_2 + 2e = 2I^-$	0,536	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,764	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,771
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,473	$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,56
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,37	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1,77
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,79	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,682
$Na^+ + 2e = Na$	-2,713	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0,96
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,345	$N_2 + 8H^+ + 6e = 2NH_4^+$	0,26
$Ag^+ + e = Ag$	0,800	$2ClO^- + 2H_2O + 2e = Cl_2 + 4OH^-$	0,40
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,66	$2HOCl + 2H^+ + 2e = Cl_2 + H_2O$	1,63
$[Ag(CN)_2]^- + e = Ag + 2CN^-$	-0,29	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	0,17

Таблица 6. Константы кислотности некоторых кислот

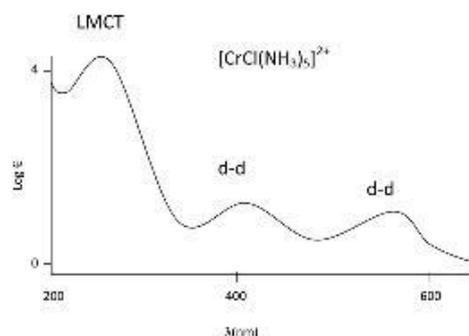
Название	Формула	$pK_a = -\lg K_a$
Азотистая	HNO_2	3,29
Серная, K_2	H_2SO_4	1,94
Сернистая, K_1 K_2	H_2SO_3	1,85
		7,20
Сероводородная, K_1 K_2	H_2S	6,99
		12,6
Ортофосфорная, K_1 K_2 K_3	H_3PO_4	2,15
		7,21
		12,3
Хлорноватистая	$HClO$	7,53
Угольная, K_1 K_2	H_2CO_3	6,35
		10,32
Уксусная	CH_3COOH	4,76
Фтороводородная	HF	3,21
Щавелевая, K_1 K_2	$H_2C_2O_4$	1,25
		4,27



Полосы поглощения неорганических ионов и лигандов в ИК-спектрах



теоретический спектр (d-d)



экспериментальный спектр

$\text{B} [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 1: $\nu_1 = \Delta = 17000 \text{ см}^{-1}$ (588 нм)
 2: $\nu_2 = 9/5\Delta - x = 24000 \text{ см}^{-1}$ (417 нм)
 3: $\nu_3 = 6/5\Delta + 15\text{B} - x = 37000 \text{ см}^{-1}$ (270 нм)
 $\text{B} = 667 \text{ см}^{-1}$ (параметр Рака)
 x - параметр конфигурац взаим. T(F)-T(P) 6600 см^{-1}

Электронные спектры аква-ионов 3d-металлов и электронные переходы в октаэдрических комплексах хрома(+3)

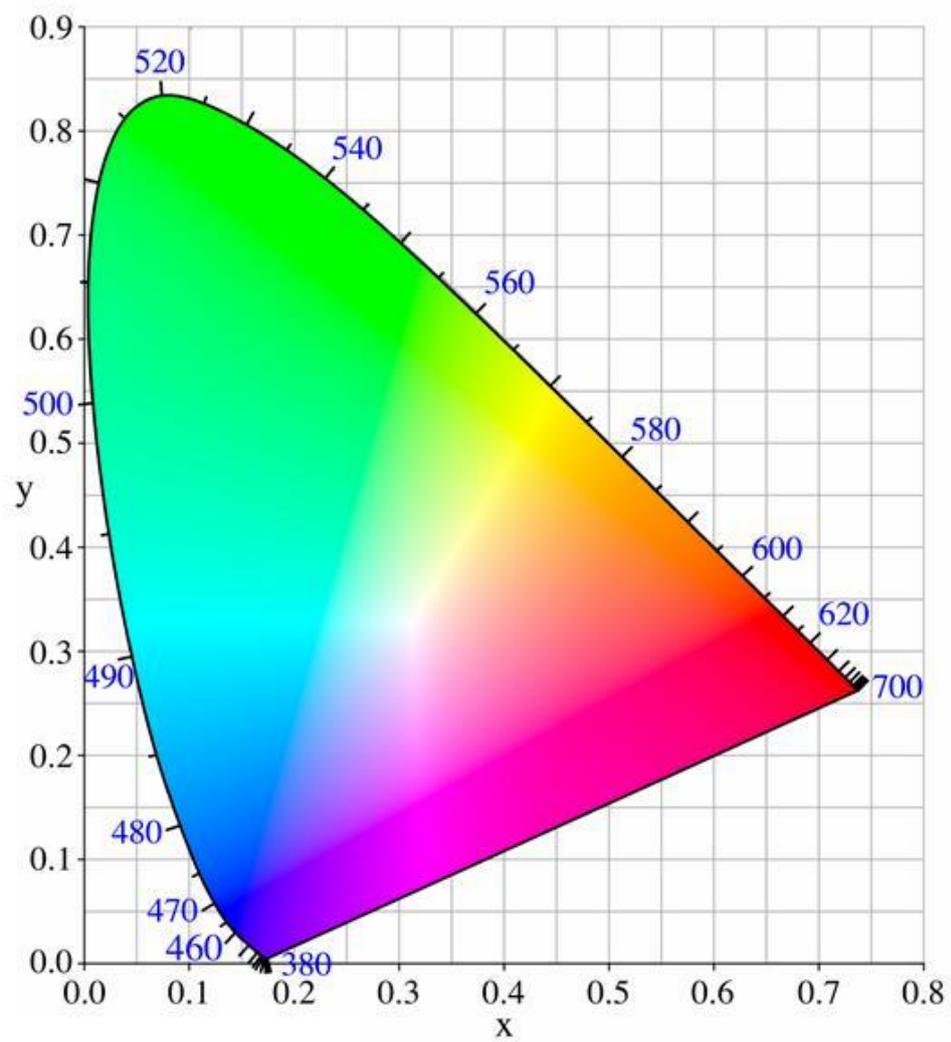


Диаграмма цветности

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

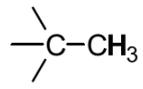
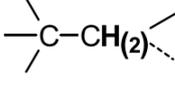
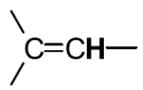
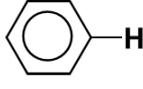
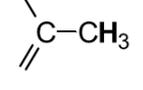
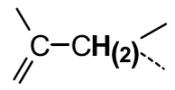
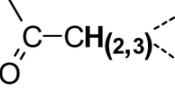
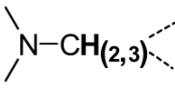
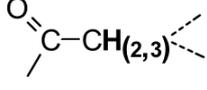
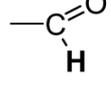
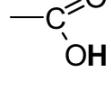
П.2. Характеристические частоты поглощения в ИК спектрах для различных структурных элементов молекул органических соединений¹

Волновое число, см ⁻¹	Интенсивность	Тип колебаний, структурный элемент	Соединения
3700–3600 (узкая)	п.	вал., –ОН (неассоциир.)	спирты, фенолы, кислоты
3600–3200 (шир.)	с.	вал., –ОН (ассоциир.)	гидроксикислоты
3500–3350	ср.	вал., –NH (неассоциир.)	первичные и вторичные амины, амиды
3400–3100	ср.	вал., –NH (ассоциир.)	
3300–3250	с.	вал., ≡C–H	алкины
3300–3150 (шир.)	ср., с.	вал., –NH ₃ ⁺	соли аминов
2700–2500 (шир.)	ср.	вал., –ОН (ассоциир.)	карбоновые кислоты
3080–3000	сл., ср.	вал., =C–H	алкены, арены
3100–2800	ср., с.	вал., –C–H разных типов	алканы, циклоалканы
2960–2870	ср.	вал., –CH ₃	алканы
2830–2815	ср.	вал., –O–CH ₃	простые эфиры
2820–2730	ср.	вал., –N–CH ₃	N-метиламины
–2720	ср.	вал., –C(O)–H	альдегиды
2600–2550	сл.	вал., –S–H	тиолы
2260–2210	п.	вал., –C≡N	нитрилы
2270–2000	с.	вал., –Y=C=X (Y=C, N; X=O, S), –N ₃	изоцианаты, кетены, изотиоцианаты, азиды
2280–2240	ср.	вал., –N≡N ⁺	соли диазония
2260–2210	с.	вал., –C≡N	нитрилы
2160–2100	сл.	вал., –C≡C–	алкины
1900–1600	с.	вал., >C=O	карбонильные соединения
1860–1740	с.	вал., >C=O	RCOHal
1840–1780 1780–1720	с.	вал., >C=O	ангидриды кислот (2 полосы)
1780–1750 1760–1700	с.	вал., >C=O	арилкарбоновые кислоты, виниловые эфиры
1750–1730	с.	вал., >C=O	сложные эфиры
1730–1710		вал., >C=O	насыщенные альдегиды и кетоны
1715–1680	с.	вал., >C=O	ненасыщенные и ароматические альдегиды

¹ Сокращения: сл. – слабая, ср. – средняя, с. – сильная, ос. – очень сильная, п. – переменная полоса поглощения; вал. – валентное колебание, деф. – деформационное колебание.

Волновое число, см ⁻¹	Интенсивность	Тип колебаний, структурный элемент	Соединения
1690–1660	с.	вал., >C=O	ненасыщенные и ароматические кетоны
1680–1630	с.	вал., >C=O	амиды
1660–1600	ср.	вал., >C=C<	алкены, арены
1650–1620	ср.	деф., –NH ₂	первичные амиды
1650–1580	с.	деф., –N–H	амины
1610–1590	ср.	связи C–C в аренах	арены
1570–1510	ср.	деф., –N–H	вторичные амиды
1560	с.	вал., –NO ₂	алифатические нитросоединения
1518	с.	вал., –NO ₂	ароматические нитросоединения
1500–1480	ср.	связи C–C в аренах	арены
1480–1430	ср., с.	деф., –CH ₃ и –CH ₂ –	углеводороды
1420–1340	сл., ср.	деф., –OH	спирты, фенолы, карбоновые кислоты
1390–1370	с.	деф., –CH ₃	углеводороды
1360–1030	ср., с.	вал., →C–N<	амины, амиды
1350–1240	с.	вал., –NO ₂	нитросоединения
1290–1050	ср., с.	вал., C–O	спирты, простые эфиры
1250–1200	с.	вал., C–O	фенолы
1250–1180	с.	вал., C–O	эфиры карбоновых кислот
1200–1150	с.	вал., C–O	третичные спирты
1150–1080	ср.	вал., C–O	вторичные спирты
1050–1010	с.	вал., C–O	первичные спирты
970–960	с	деф., =C–H	1,2-дизамещенные <i>транс</i> -алкены
995–985 915–905	с. с.	деф., =C–H	терминальные алкены
860–800	с.	деф., =C–H	1,4-дизамещенные бензолы
810–750 710–690	ср. с.	деф., =C–H	1,3-дизамещенные бензолы
885–855	с.	деф., =C–H	1,1-дизамещенные алкены
780–500	сл., ср.	вал., →C–Hal	галогенпроизводные
780–720	ср.	деф., →C–H	алканы начиная с C ₅
770–735	с.	деф., =C–H	1,2-дизамещенные бензолы
770–730 710–690	с.	деф., =C–H	монозамещенные бензолы
730–680	ср.	деф., =C–H	1,2-дизамещенные <i>цис</i> -алкены
	с.	деф., =C–H	бензол

П.3. Диапазоны химических сдвигов (м.д.) различных групп в спектрах ЯМР ^1H

Тип протона	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
												0-1
											1-2	
						5-6	4-5					
				7-8	6-7							
$\equiv\text{C}-\text{CH}$									2-3			
											1-2	
										1-2		
										2-3		
$-\text{O}-\text{CH}(2,3)$									3-4			
									3-4	2-3		
										2-3		
		9-10										
	10-11											
$\text{C}-\text{OH}$				7-8	фенолы				спирты			
$-\text{NH}(2)$						амиды			амины			

П.5. ЯМР, ИК спектры некоторых соединений

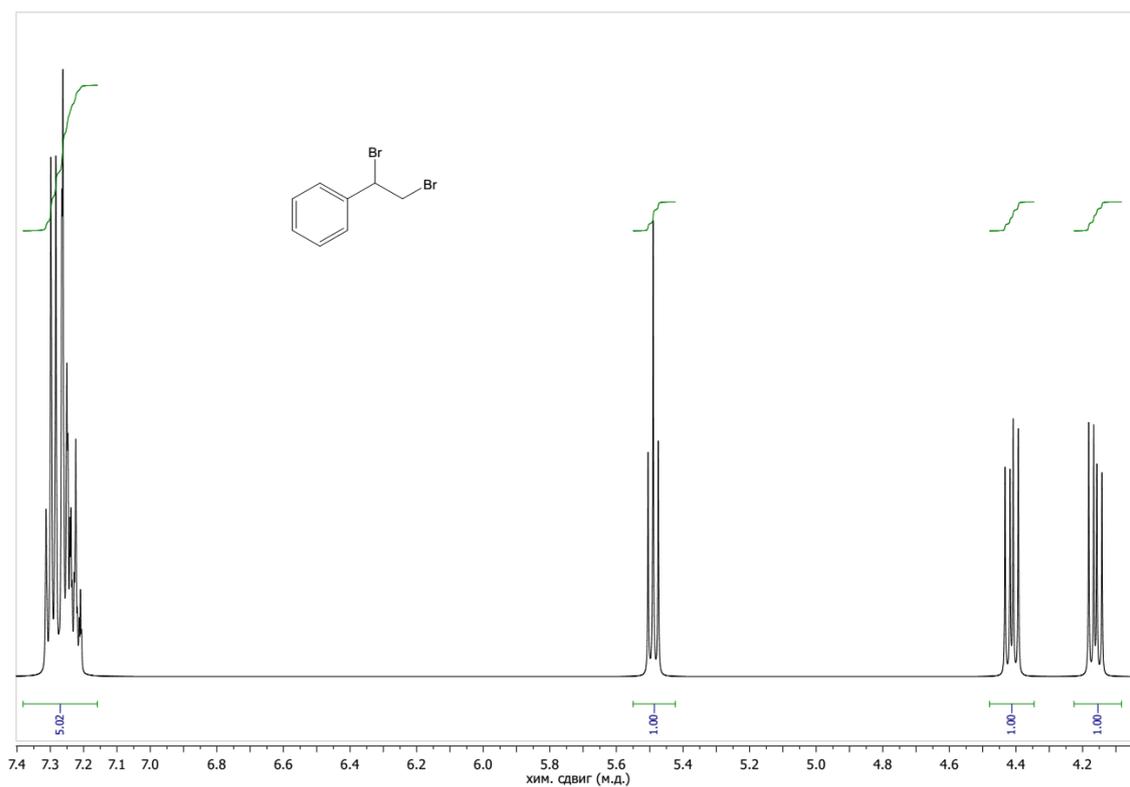


Рис. 1. Расчетный ЯМР спектр α,β -дибромэтилбензола

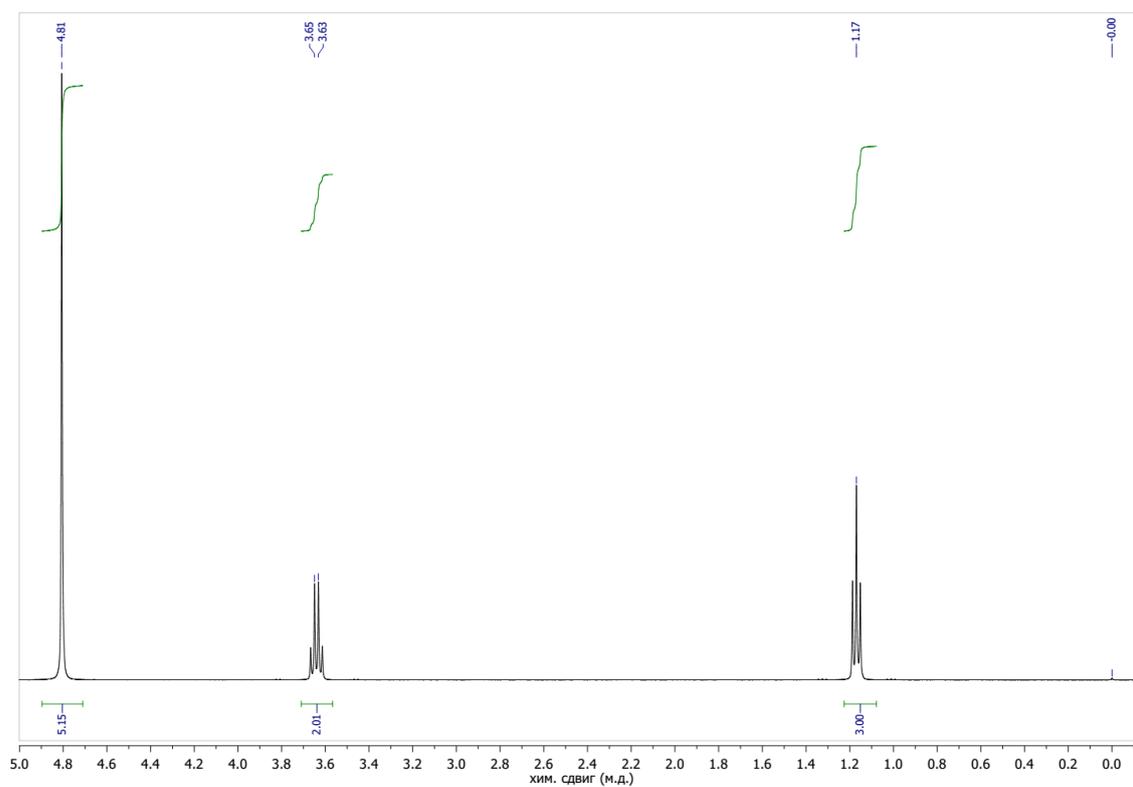


Рис. 2. ЯМР ^1H спектр этанола (растворитель – D_2O)

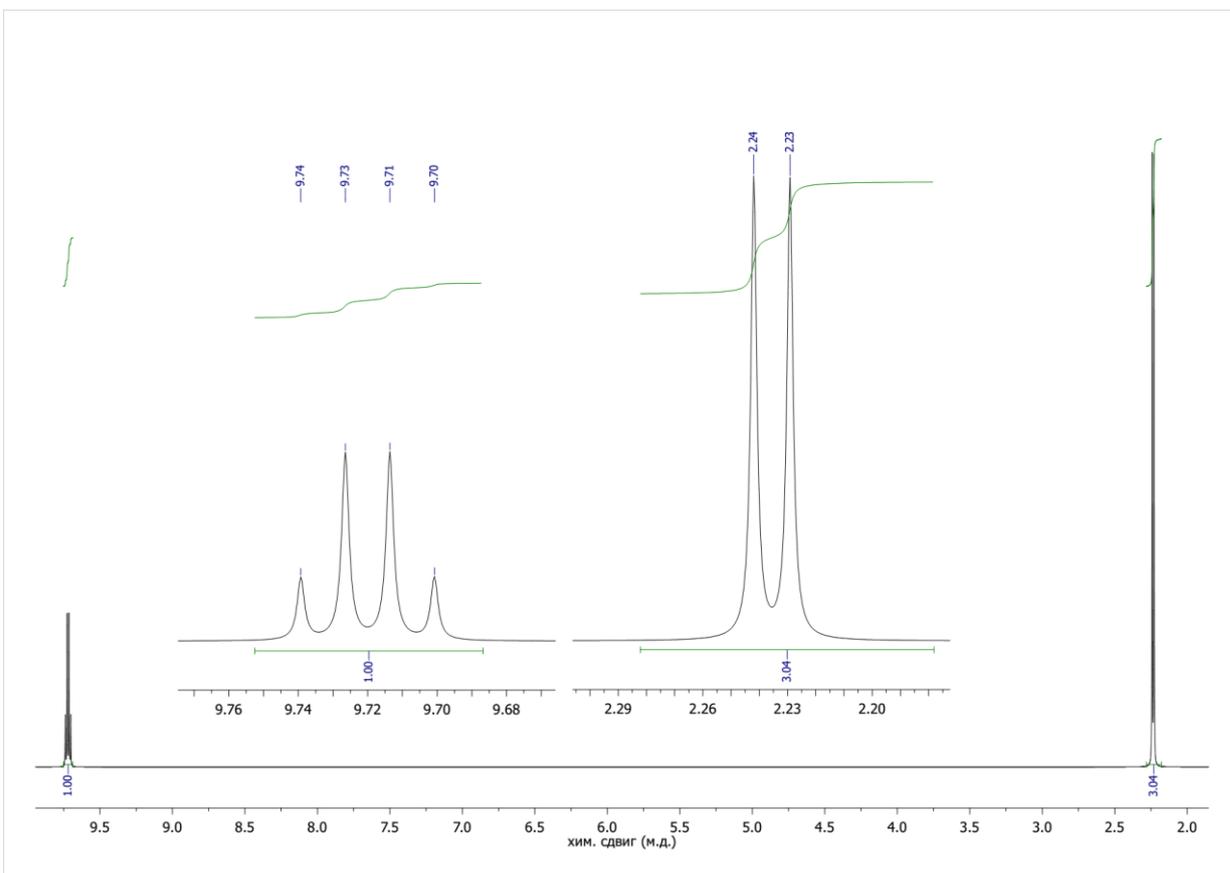


Рис. 3. Расчетный ЯМР ^1H спектр этаноля

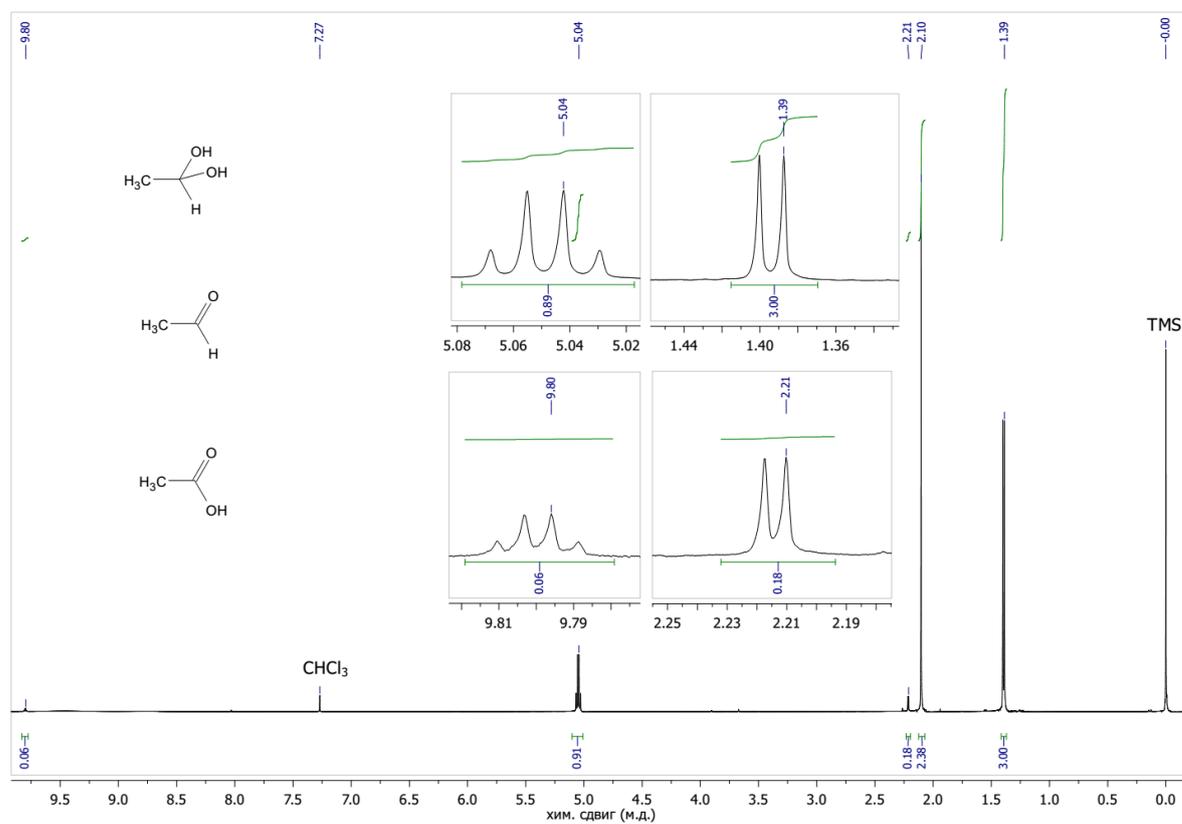


Рис. 4. ЯМР ^1H спектр продуктов окисления этаноля (растворитель – CDCl_3)

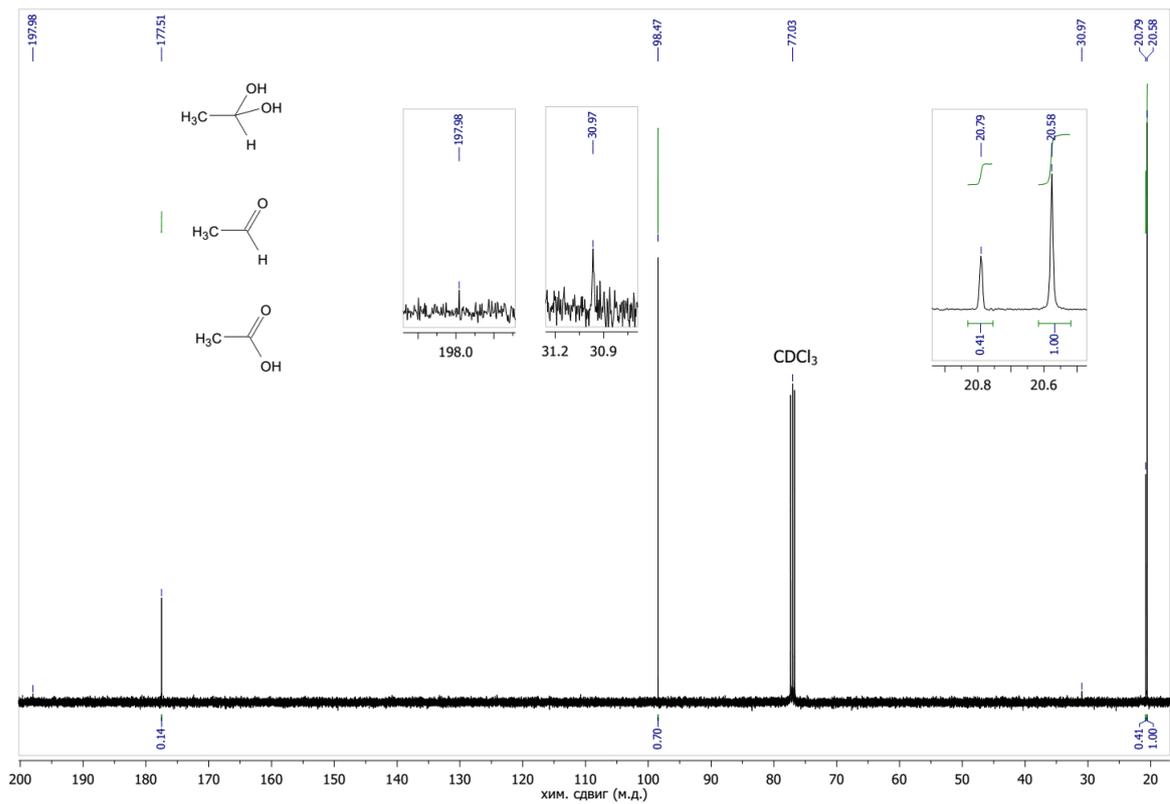


Рис. 5. ЯМР ^{13}C спектр продуктов окисления этанола (растворитель – CDCl_3)

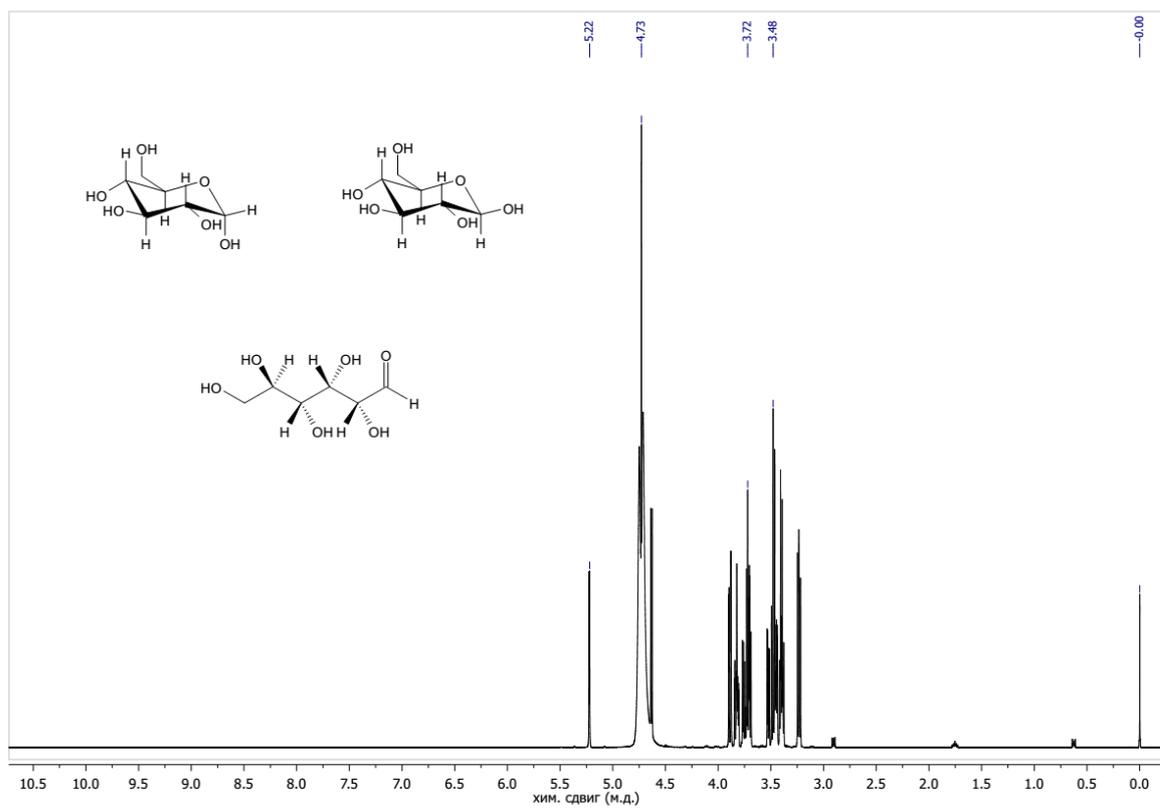


Рис. 6. ЯМР ^1H спектр D-глюкозы (растворитель – D_2O)

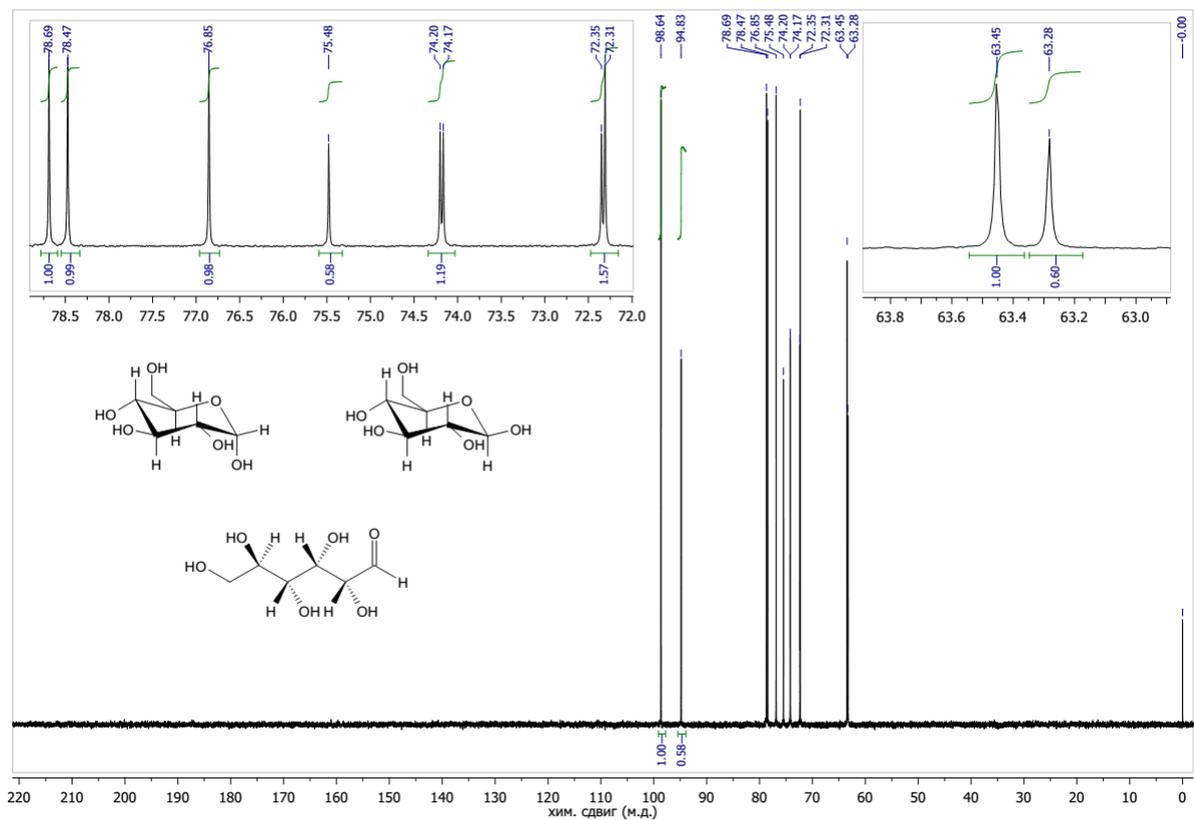


Рис. 7. ЯМР ^{13}C спектр D-глюкозы (растворитель – D_2O)

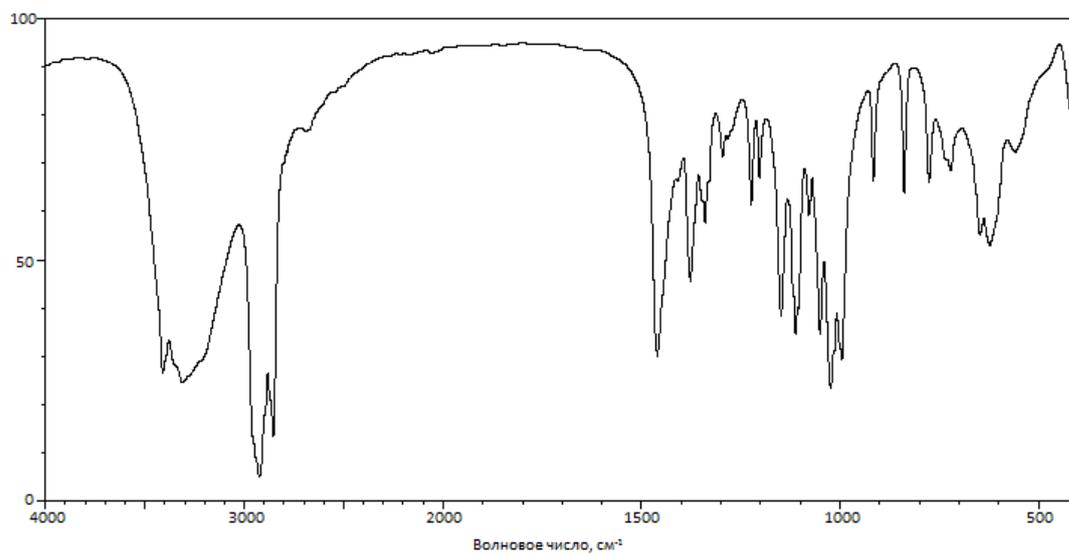


Рис. 8. ИК спектр D-глюкозы (мин. масло)

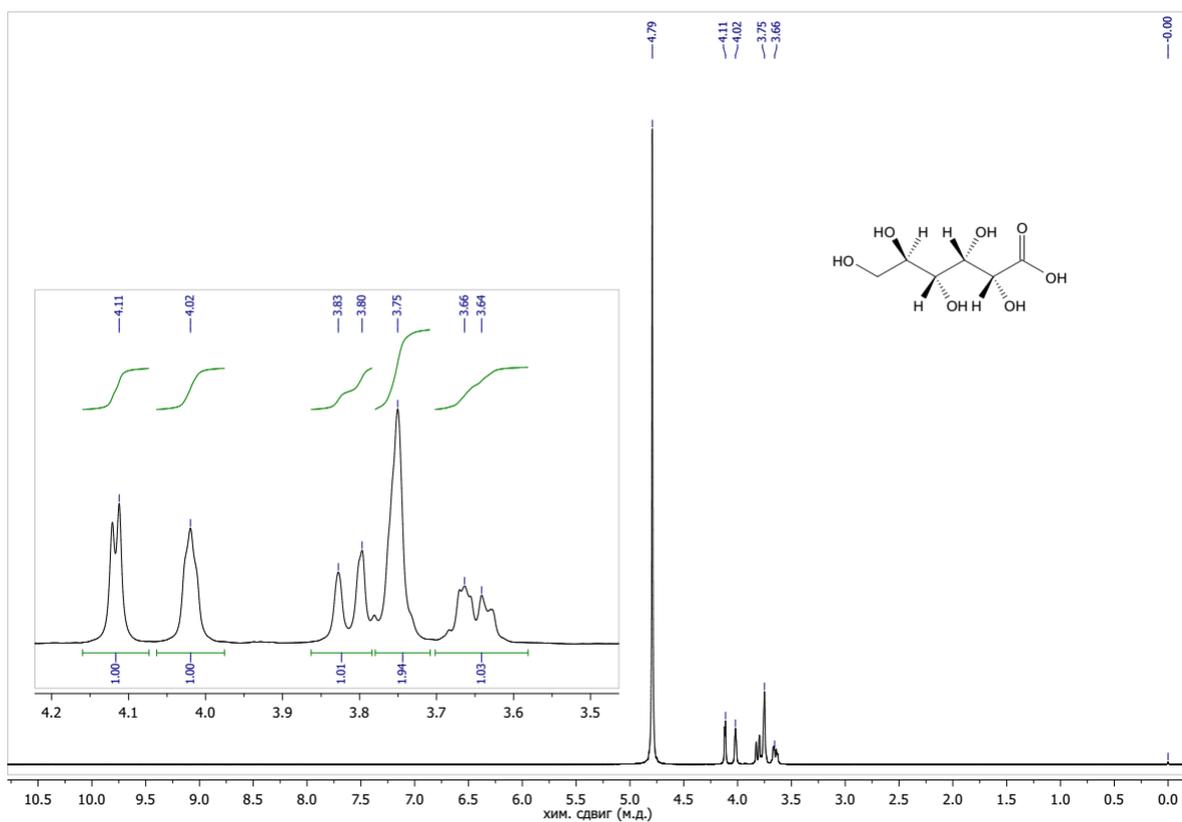


Рис. 9. ЯМР ^1H спектр D-глюконовой кислоты (растворитель – D_2O)

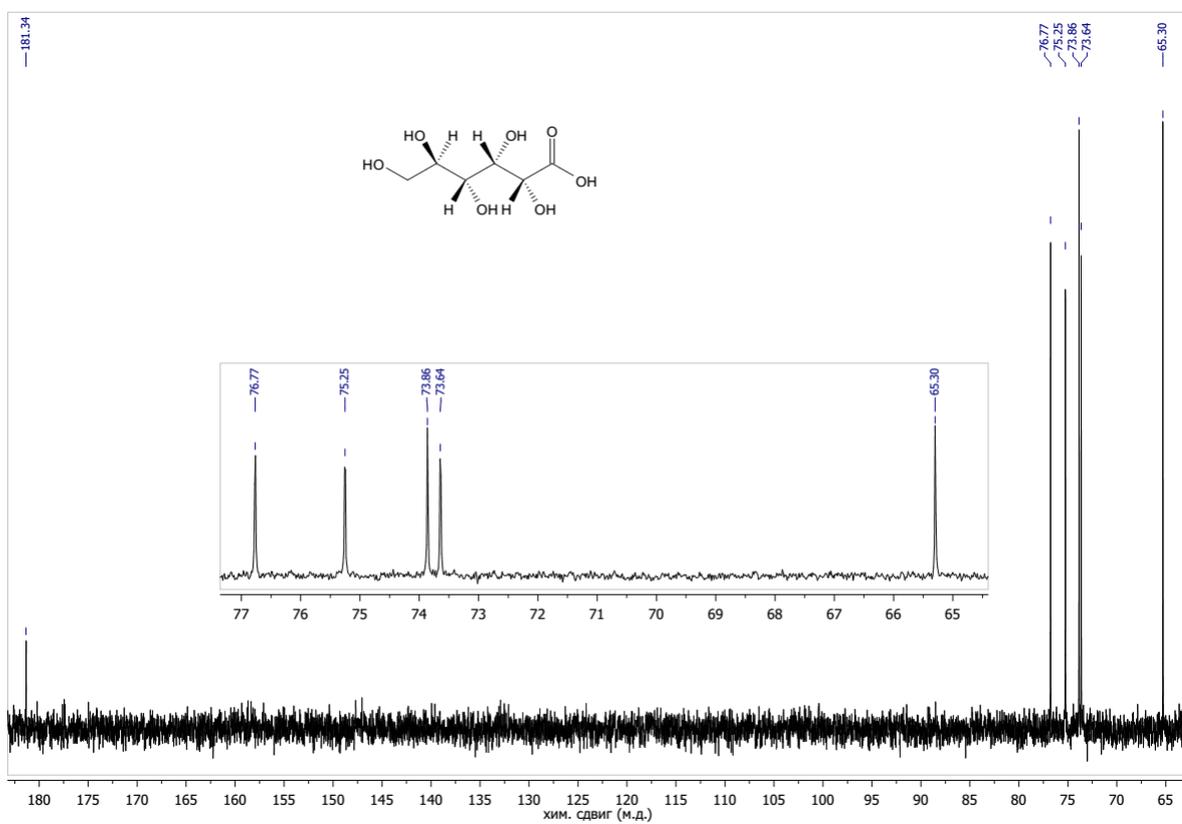


Рис. 10. ЯМР ^{13}C спектр D-глюконовой кислоты (растворитель – D_2O)

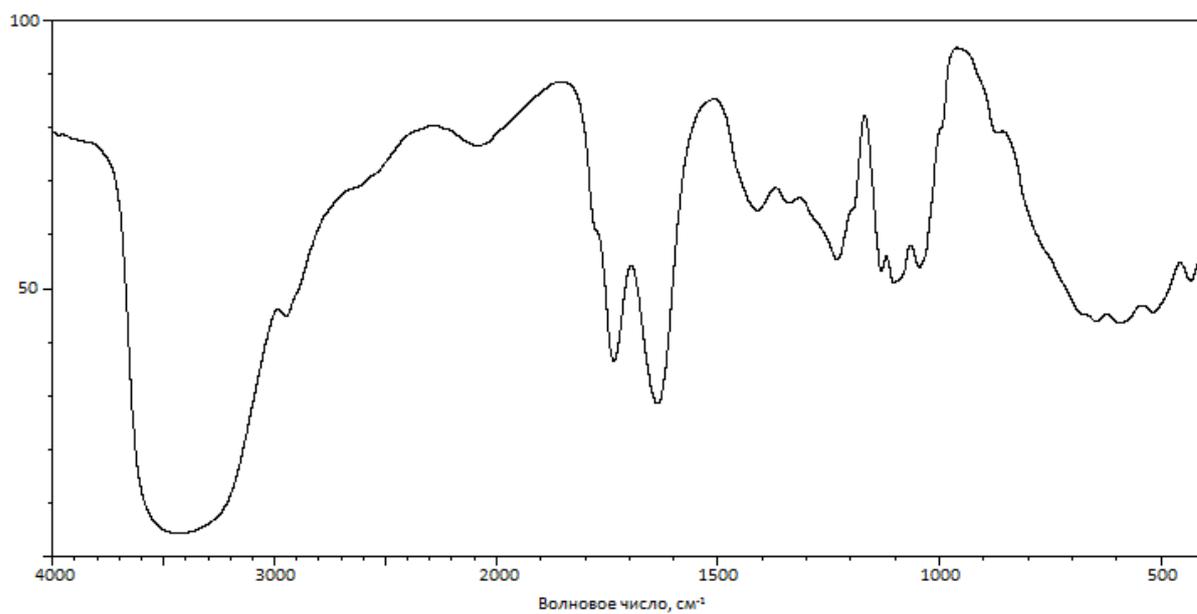


Рис. 11. ИК спектр D-глюконовой кислоты (мин. масло)

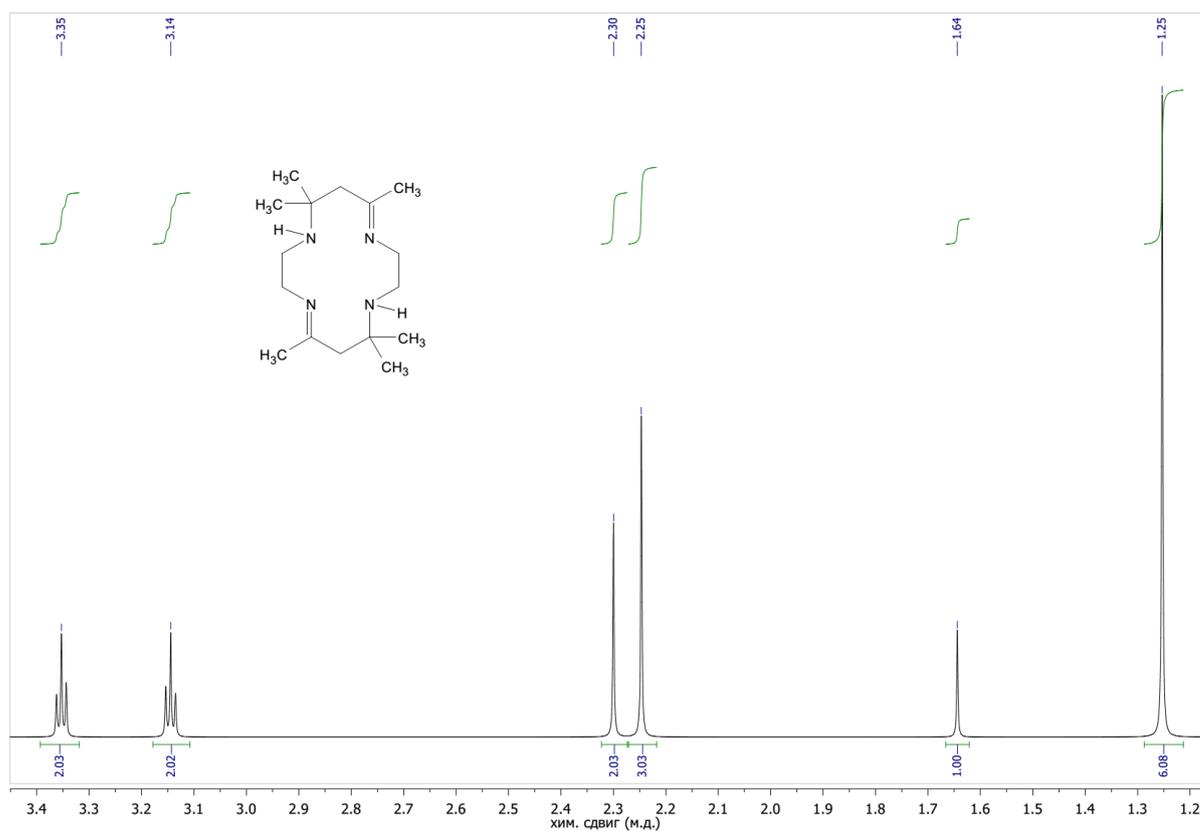


Рис. 12. Расчетный ЯМР ^1H спектр лиганда L1.

П.6. Температуры кипения (в градусах Цельсия) некоторых сложных эфиров

		Кислоты			
		муравьиная	уксусная	пропионовая	изовалериановая
Спирты	этиловый	54	77	99	132
	пропиловый	81	102	123	156
	изопропиловый	70	88	109	145
	бутиловый	106	126	146	175
	амиловый	130	143	147	174
	бензиловый	202	206	222	245

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1,008																	2 He 4,0026	
2	3 Li 6,941	4 Be 9,0122											5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180	
3	11 Na 22,9897	12 Mg 24,3050											13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,066	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948	
4	19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,9559		22 Ti 47,867	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,845	27 Co 58,9332	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,39	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,9059		40 Zr 91,224	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,94	43 Tc 98,9063	44 Ru 101,07	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,411	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,905	54 Xe 131,29
6	55 Cs 132,9054	56 Ba 137,327	57 La 138,9055	*	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,84	75 Re 186,207	76 Os 190,23	77 Ir 192,217	78 Pt 195,078	79 Au 196,966	80 Hg 200,59	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	**	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [263]	107 Bh [264]	108 Hs [265]	109 Mt [268]	110 Ds [271]	111 Rg [272]							

*	58 Ce 140,116	59 Pr 140,90765	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,36	63 Eu 151,964	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92534	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93032	68 Er 167,26	69 Tm 168,93421	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967
**	90 Th 232,0381	91 Pa 231,03588	92 U 238,0289	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ВОДЕ

	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H⁺	–	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH₄⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
K⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag⁺	–	P	P	H	H	H	H	H	M	H	–	H	M
Ba²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P
Cu²⁺	H	P	P	P	P	–	H	H	P	–	–	H	P
Co²⁺	H	P	H	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P
Hg²⁺	–	P	–	P	M	H	H	–	P	–	–	H	P
Pb²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe³⁺	H	P	H	P	P	–	–	–	P	–	–	H	P
Al³⁺	H	P	M	P	P	P	–	–	P	–	–	H	M
Cr³⁺	H	P	M	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P
Sn²⁺	H	P	H	P	P	M	H	–	P	–	–	H	P
Mn²⁺	H	P	H	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

P – растворимо M – малорастворимо (< 0,1 М) H – нерастворимо (< 10⁻⁴ М) – - не существует или разлагается водой