

**Федеральное агентство по образованию**  
**Государственное образовательное учреждение**  
**высшего профессионального образования**  
**«Ивановский государственный**  
**архитектурно-строительный университет»**

*Кафедра химии и охраны окружающей среды*

## **ХИМИЯ**

**Методические указания**  
**к выполнению лабораторных работ № 6, 7, 8**  
**для студентов всех специальностей**

**Иваново 2007**

Составители: Г. Л. Кокурина, М. Д. Чекунова, М. В. Лосева

УДК 54(076)

Химия: Методические указания к выполнению лабораторных работ № 6, 7, 8 для студентов всех специальностей / Иван. гос. архит.-строит. ун-т.; Сост.: Г. Л. Кокурина, М. Д. Чекунова, М. В. Лосева. – Иваново, 2007. – 35 с.

Методические указания содержат теоретическое объяснение, рекомендации для проведения и оформления лабораторных работ по темам: «Жесткость воды», «Коллоидные растворы», «Неорганические вяжущие вещества» по курсу химии, а также рекомендуемый библиографический список.

Методические указания предназначены для студентов I курса всех специальностей дневного и заочного отделений.

Ил. 3. Табл. 4. Библиогр.: 4 назв.

*Рецензент*  
*кандидат технических наук, доцент кафедры ХиООС*  
*В. Е. Румянцева*

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

### ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Природная вода представляет собой раствор многих веществ, в том числе, солей, газов, а также веществ органического происхождения.

Важнейшими свойствами природных вод является их жесткость. Жесткость воды определяется содержанием в ней растворимых солей кальция и магния. Степень жесткости принято выражать в миллимолях (ммоль) ионов  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$  (или обоих ионов) в 1 л воды.

По величине жесткости различают:

- мягкую воду (общая жесткость до 3 ммоль/л);
- воду средней жесткости (3 ÷ 6 ммоль/л);
- жесткую воду (6 ÷ 10 ммоль/л);
- очень жесткую воду (> 10 ммоль/л).

Общая жесткость определяется суммарным содержанием катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Эти ионы входят в состав гидрокарбонатов —  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , что обуславливает так называемую карбонатную жесткость (временную).

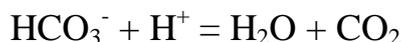
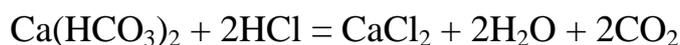
Наличие всех остальных солей кальция и магния — в основном сульфатов ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) и хлоридов ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) обуславливает некарбонатную (постоянную) жесткость.

#### **ОПЫТ 1. Определение карбонатной жесткости водопроводной воды**

##### Объяснение опыта

Вода, содержащая гидрокарбонаты кальция и магния, имеет щелочную реакцию. Поэтому определение карбонатной жесткости производится путем титрования воды соляной кислотой ( $\text{HCl}$ ) в присутствии индикатора – метилового оранжевого.

Протекающая реакция выражается уравнением:



### Проведение опыта

Реактивы: 0,1 Н раствор соляной кислоты HCl;

индикатор метиловый оранжевый;

исследуемая вода.

Отмерить мерным цилиндром 100 мл водопроводной воды, перелить ее в коническую колбу для титрования. Добавить 2-3 капли индикатора метилового оранжевого.

В бюретку залить 0,1 Н раствор соляной кислоты (HCl). Установить уровень на нулевое деление. После этого приливать соляную кислоту в воду до изменения окраски из желтой в оранжевую. При добавлении кислоты содержимое колбы нужно постоянно перемешивать.

После окончания титрования отметить положение уровня кислоты в бюретке. Объем израсходованной HCl записать в табл. 6.1.

Титрование повторяют еще два раза, каждый раз добавляя в бюретку кислоту до нулевой отметки. Колбочку для титрования нужно каждый раз ополаскивать перед внесением отмеренного объема воды. Результаты каждого титрования заносятся в табл. 6.1.

Расхождение в объеме кислоты не должно превышать 0,1 мл.

Таблица 6.1

### Экспериментальные данные

№ титрования	Объем H <sub>2</sub> O V <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> O), мл	Объем раствора HCl, пошедшего на титрование V <sub>2</sub> (HCl), мл	Средний объем раствора HCl V <sub>2</sub> ср(HCl), мл	Нормальная концентрация раствора HCl, C <sub>H</sub> (HCl), $\frac{\text{МОЛЬ} - \text{ЭКВ}}{\text{Л}}$
1				0,1
2				
3				

Карбонатную (временную) жесткость воды рассчитывают по формуле

$$Ж_{\text{к}} = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V_{2\text{ср}}(\text{HCl}) \cdot 1000}{V_1(\text{H}_2\text{O})}, \frac{\text{ммоль-экв}}{\text{л}}.$$

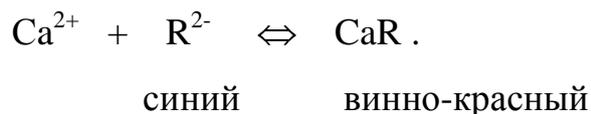
## **ОПЫТ 2. Определение общей жесткости водопроводной воды**

### Объяснение опыта

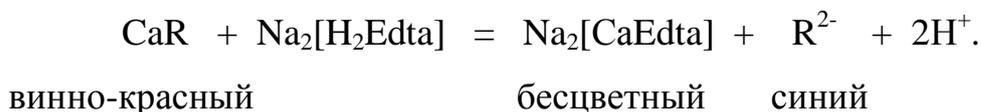
Жесткость воды определяют комплексометрическим методом с применением реактива ЭДТА (трилона Б).

Трилон Б представляет собой динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. Схематично его формулу можно изобразить как  $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Edta}]$ . Ионы металлов образуют с трилоном Б устойчивые комплексные соединения в соотношении 1:1.

Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , находящиеся в воде, при добавлении индикатора - эриохрома черного Т (схематично  $\text{H}_2\text{R}$ ) образуют комплексы винно-красного цвета:



В условиях анализа эти комплексы разрушаются и образуются более устойчивые бесцветные комплексы с трилоном Б:



По завершении титрования окраска раствора приобретает синий цвет, что обусловлено ионами индикатора



Как видно, реакция сопровождается накоплением ионов водорода. Следовательно, протеканию реакции образования комплексов должна способствовать щелочная среда. Как установлено, наиболее благоприятна слабощелочная среда ( $\text{pH}=8\div 10$ ). Обычно такую среду создают, добавляя аммонийную буферную смесь ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

#### Проведение опыта

Реактивы: 0,1 Н раствор трилона Б (ЭДТА);

индикатор хромоген черный;

аммонийный буферный раствор  
(смесь  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ );

исследуемая вода.

Отмерить мерным цилиндром 100 мл водопроводной воды и перелить ее в коническую колбу. Добавить 5 мл аммонийного буферного раствора для поддержания  $\text{pH}$ , равным 8 -10. Затем необходимо тщательно перемешать раствор и внести 2-3 капли индикатора хромогена черного. При этом раствор окрасится в винно-красный цвет. Опять перемешать содержимое колбы и медленно, при постоянном перемешивании, титровать из бюретки 0,1 Н раствором трилона Б (ЭДТА) до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Титрование повторить два раза. Результаты оформить аналогично опыту № 1. Общую жесткость воды рассчитывают по формуле

$$J_{\text{общ.}} = \frac{C_{\text{H}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_{2\text{cp}}(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V_1(\text{H}_2\text{O})}, \frac{\text{ммоль} - \text{экв}}{\text{л}}.$$

Рассчитать **некарбонатную** (постоянную) жесткость:

$$J_{\text{НК.}} = J_{\text{общ.}} - J_{\text{К}}, \frac{\text{ммоль} - \text{экв}}{\text{л}}.$$

Сделать вывод, к какому типу воды относится исследованная вода, используя данные по значению  $J_{\text{общ}}$ .

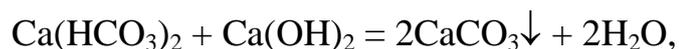
### ОПЫТ 3. Умягчение воды химическим методом

#### Объяснение опыта

Чтобы сделать жесткую воду пригодной для использования во многих технологических процессах применяют умягчение воды различными методами. Применяемые на практике методы устранения жесткости природной воды условно разделяются на химические и физические.

Химические методы устранения жесткости воды основаны на химических реакциях, в результате которых соли кальция и магния, придающие жесткость воде, переводятся в нерастворимые соединения (в осадок). Таких методов несколько.

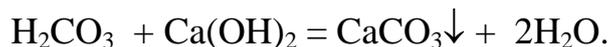
Если вода обладает только временной жесткостью, для ее устранения применяют известковый способ. То есть к воде добавляют известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в количестве необходимом для осаждения содержащихся в ней гидрокарбонатов кальция и магния по уравнениям реакций:



Образующийся  $\text{MgCO}_3$  подвергается гидролизу:



Выделяющаяся углекислота нейтрализуется известью:

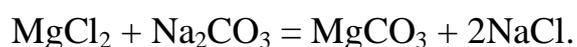
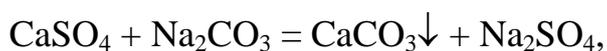


Общее уравнение:



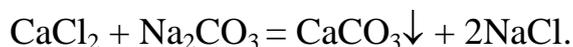
Таким образом, при взаимодействии извести ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) с гидрокарбонатами кальция и магния образуются осадки  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Если вода обладает одновременно и временной и постоянной жесткостью, то нередко применяют известково-содовый способ устранения жесткости. Известь ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) осаждает гидрокарбонаты кальция и магния ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ), а сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) — хлористые и сернокислые соли по реакциям:



$\text{MgCO}_3$  подвергается гидролизу, а образующаяся при этом углекислота нейтрализуется известью.

При наличии только постоянной жесткости можно применять содовый способ ее устранения. Однако, он рекомендуется при преимущественном содержании в воде солей кальция.



Реакция с солями магния сопровождается образованием углекислоты. В отсутствие извести она остается в воде и может оказать разъедающее действие на металлы.

#### Проведение опыта

Реактивы: 0,1 Н раствор гидрокарбоната кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ;

0,1 Н раствор гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

0,1 Н раствор сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ ;

0,1 Н раствор сульфата магния  $\text{MgSO}_4$ ;

0,1 Н раствор карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Налить в пробирку 2 мл 0,1 Н раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и прилить к нему 2,5 мл 0,1 Н раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Отметить что происходит? Написать уравнение реакции.

Налить в пробирку 2 мл 0,1 Н раствора  $\text{CaSO}_4$  и добавить 2,5 мл 0,1 Н раствора соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Написать уравнение реакции.

Налить в пробирку 1 мл 0,1 Н раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и 1 мл 0,1 Н раствора  $\text{MgSO}_4$ . Добавить в нее 2 мл 0,1 Н раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 3 мл 0,1 Н раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Отметить что происходит. Написать уравнения реакций.

Рассчитать количество извести и соды, необходимое для умягчения определенного объема (V мл) исследуемой воды, жесткость которой определена в опытах №1 и № 2 (в соответствии с вариантом задания):

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{J_{\text{К}} \cdot M_{\text{Э}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot V(\text{мл})}{1000}, \text{ мг};$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{J_{\text{НК}} \cdot M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{мл})}{1000}, \text{ мг}.$$

#### Варианты заданий

$V(\text{H}_2\text{O}), \text{ л}$	1) 2	2) 5	3) 100	4) 500
$m \text{ Ca}(\text{OH})_2, \text{ мг}$				
$m \text{ Na}_2\text{CO}_3, \text{ мг}$				

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

### КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Коллоидные растворы относятся к дисперсным системам. В таких системах одно из веществ дисперсная фаза в виде отдельных частиц равномерно распределено во всем объеме другого вещества — дисперсионной среды.

Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость диспергированного вещества в дисперсионной среде.

Дисперсные системы классифицируют:

- по дисперсности;
- по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- по интенсивности взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- по отсутствию или образованию структур в дисперсных системах.

Коллоидные растворы — это высокодисперсные гетерогенные системы. Размер частиц составляет от 1 до 100 нм. Коллоидные растворы иначе называют золями.

#### **ОПЫТ 1. Получение золя гидроксида железа**

##### Объяснение опыта

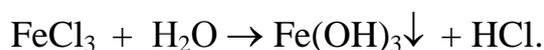
Получают коллоидные растворы:

- дроблением крупных частиц в более мелкие (дисперсионные методы);
- соединением отдельных частиц в более крупные агрегаты (конденсационные методы).

Диспергирование осуществляют чаще всего при помощи особых «коллоидных мельниц».

Конденсационные методы осуществляются путем различных химических реакций, проводимых в строго определенных условиях.

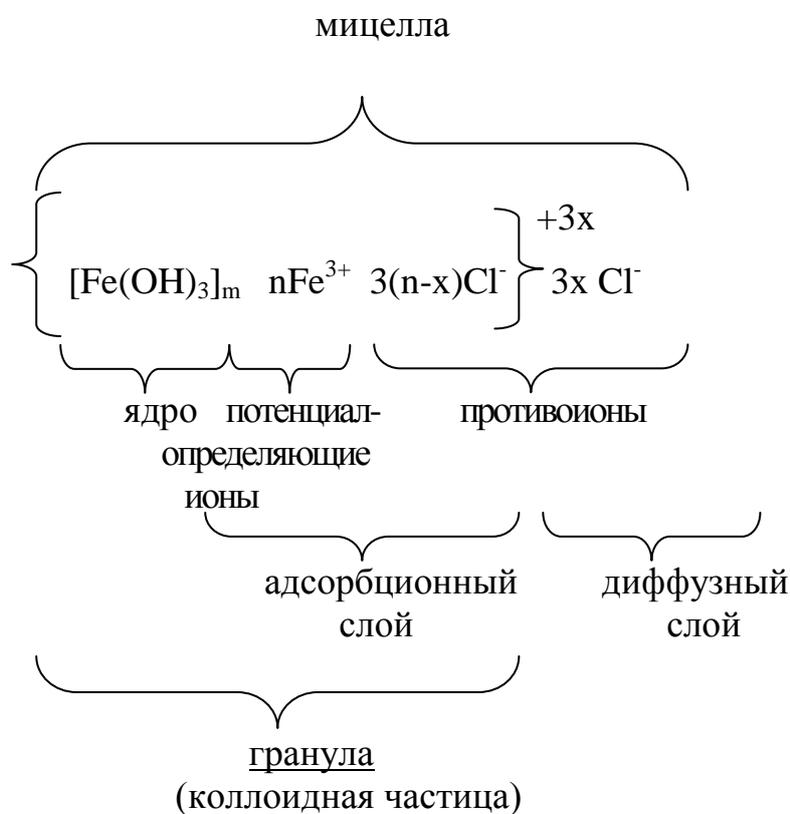
Гидролиз соли  $\text{FeCl}_3$  сопровождается образованием осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (гидролиз протекает в три стадии).



Однако можно создать такие условия, когда гидроокись железа не выпадает в осадок, а остается в растворе, образуя золь.

Составляющие дисперсной фазы в коллоидных растворах имеют сложное строение, их называют мицеллами. Мицелла состоит из ядра, адсорбционного слоя и диффузного слоя. Вся мицелла электронейтральна.

Строение мицеллы золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  можно представить схемой:



## Проведение опыта

Реактивы: 2 % раствор хлорида железа  $\text{FeCl}_3$ ;

$\text{H}_2\text{O}$  дистиллированная.

В коническую колбу налить 50 мл дистиллированной воды и нагреть ее до кипения. Отмерить цилиндром 10 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  и влить при перемешивании небольшими порциями в кипящую воду. Полученный раствор снова нагреть и кипятить в течение 1-2 минут.

В выводе, отметить цвет образовавшегося золя гидроксида железа.

Составить уравнение трехступенчатого гидролиза  $\text{FeCl}_3$ .

Написать формулу мицеллы золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

## ОПЫТ 2. Коагуляция золя гидроксида железа

### Объяснение опыта

Коллоидные растворы являются термодинамически неустойчивыми системами. Под воздействием разных факторов они могут разрушаться. Частицы дисперсной фазы соединяются друг с другом, образуются крупные агрегаты. Этот процесс называется коагуляцией. Внешне коагуляция проявляется в помутнении золя, в появлении в нем хлопьев, в изменении окраски золя. Затем происходит осаждение укрупненных частиц под действием силы тяжести — процесс седиментации.

При добавлении электролита происходит нейтрализация зарядов коллоидных частиц ионами электролита противоположного знака. Причина взаимного отталкивания частиц устраняется, и частицы дисперсной фазы укрупняются. Коагулирующая способность электролита характеризуется порогом коагуляции ( $\Pi$ ) — минимальным количеством электролита, вызывающем коагуляцию 1 л золя:

$$\Pi = \frac{\text{ммоль}}{\text{л(золя)}}.$$

Правила коагуляции:

1. Коагуляцию вызывает ион, заряженный противоположно грануле золя.
2. Чем больше валентность коагулирующего иона ( $Z$ ), тем сильнее его коагулирующее действие, соответственно меньше порог коагуляции. Порог коагуляции при прочих равных условиях приблизительно обратно пропорционален  $Z^6$ .

Количественно валентность коагулирующего иона ( $Z$ ) и пороги коагуляции для одно- ( $Z_1$ ), двух- ( $Z_2$ ) и трехвалентных ионов ( $Z_3$ ) связаны соотношением:

$$\Pi_1 : \Pi_2 : \Pi_3 = \frac{1}{Z_1^6} : \frac{1}{Z_2^6} : \frac{1}{Z_3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 730 : 11 : 1$$

#### Проведение опыта

Реактивы: 3 М раствор хлорида калия  $KCl$ ;  
0,01 М раствор сульфата калия  $K_2SO_4$ ;  
0.001 М раствор ферроцианид калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;  
золь гидроксида железа  $Fe(OH)_3$ .

В четыре пробирки налить по 2 мл коллоидного раствора гидроксида железа. В первую пробирку долить 2 мл дистиллированной воды и оставить для сравнения.

В остальные пробирки добавить из бюреток по каплям растворы солей до начала коагуляции (т. е. до помутнения растворов):

во вторую — 3 М раствор  $KCl$ ;  
в третью — 0,01 М раствор  $K_2SO_4$ ;  
в четвертую — 0.001 М раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Объемы электролитов, вызывающих коагуляцию золя, занести в табл. 7.1.

Таблица 7.1

## Экспериментальные данные

№ опыта	Объем золя $V_{(з)}$ , мл	Раствор электролита	Концентрация электролита $C_{M(эл)}$ , моль/л	Объем электролита $V_{(эл)}$ , мл	Порог коагуляции $\Pi$ , моль/л	Отношение порогов коагуляции
1						
2						
3						
4						

Рассчитать пороги коагуляции по формуле

$$\Pi = \frac{C_{M(эл)} \cdot V_{(эл)} \cdot 1000}{V_{(з)} + V_{(эл)}},$$

где  $C_{M(эл)}$  — молярная концентрация электролита, моль/л;

$V_{(эл)}$  — объем электролита, мл;

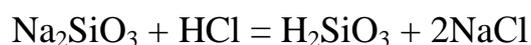
$V_{(з)}$  — объем золя, мл.

Сделайте вывод о влиянии заряда иона на его коагулирующую способность. Рассчитайте отношение порогов коагуляции, разделив более высокие пороги на самый низкий.

### ОПЫТ 3. Получение золя кремниевой кислоты

#### Объяснение опыта

Достаточно часто золи получают методом химических реакций. Золь кремниевой кислоты получается в результате реакции двойного обмена:





Наблюдайте образование золя кремневой кислоты. Напишите формулу мицеллы полученного золя.

#### **ОПЫТ 4. Получение гидрогеля кремниевой кислоты**

##### Объяснение опыта

Различают лиофильные и лиофобные золи. В лиофильных золях частицы дисперсной фазы окружены сольватной оболочкой. То есть имеет место взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Частицы лиофобных зелей лишены сольватной оболочки. Золь кремневой кислоты относится к лиофильным золям.

При определенных условиях коагуляция лиофильных зелей приводит к образованию студенистой массы, называемой гелем. В этом случае вся масса коллоидных частиц, связывая растворитель, переходит в полужидкое-полутвердое состояние. Гель удерживает большое количество дисперсионной среды, но вследствие ячеистой структуры проявляет свойства твердого тела.

##### Проведение опыта

Реактивы: 0,2 Н раствор соляной кислоты HCl;

раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  насыщ

В пробирку налить 5 мл раствора силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , добавить 2 мл 0,2 Н раствора HCl.

Наблюдать выделение геля кремниевой кислоты. Объяснить происходящее явление.

## **ОПЫТ 5. Получение геля кремниевой кислоты из золя**

### Объяснение опыта

Нагревание нарушает устойчивость золь. Это можно объяснить следующим образом: с повышением температуры уменьшается адсорбция ионов коллоидными частицами, что ведет к уменьшению их заряда. Кроме того, разрушается сольватная оболочка у лиофильных золь.

### Проведение опыта

Реактивы: раствор соляной кислоты  $\text{HCl}$  конц.;

раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  насыщ.

В пробирку налить 5 капель концентрированной соляной кислоты  $\text{HCl}$ , добавить 2 капли  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Полученный золь кремниевой кислоты нагреть слабым пламенем до перехода в гель.

Какое значение имеет нагревание? Для каких коллоидов коагуляция приводит к образованию гелей?

## **ОПЫТ 6. Взаимная коагуляция золь**

### Объяснение опыта

При смешивании в определенном соотношении двух золь, частицы которых несут противоположные заряды, происходит их взаимная коагуляция.

Частицы золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  заряжены положительно, а частицы золь  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  — отрицательно. Заряды частиц этих золь при смешивании нейтрализуются. Это влечет за собой нарушение устойчивости обоих коллоидов, приводит к совместной коагуляции.

### Проведение опыта

Реактивы: золь гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (см. опыт № 1);  
золь кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (см. опыт № 5).

К 4 каплям золя кремниевой кислоты прибавить 4 капли золя гидроксида железа. Хорошо перемешать.

Объясните почему происходит выделение осадка.

### **ОПЫТ 7. Защитное действие лиофильного коллоида**

#### Объяснение опыта

Устойчивое коллоидного раствора значительно увеличивается, если добавить к нему некоторое количество высокомолекулярного органического вещества. Такие вещества как крахмал, желатин и др. препятствуют коагуляции. Их называют защитными коллоидами.

Защитное действие высокомолекулярного вещества обусловлено способностью его молекул, адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы зольей. Адсорбированные молекулы высокомолекулярного вещества препятствуют слипанию коллоидных частиц. В результате вся система приобретает устойчивость. Это явление получило название коллоидной защиты.

### Проведение опыта

Реактивы:  $\text{H}_2\text{O}$  дистиллированная;  
золь гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (см. опыт № 1);  
0,5%-ный раствор крахмала;  
3 М раствор хлорида калия  $\text{KCl}$ ;  
0,01 М раствор сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  
0.001 М раствор ферроцианида калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Подготовить четыре пробирки. Залить в каждую пробирку по 2 мл золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Добавить в пробирки по 0,5 мл раствора крахмала. Затем

добавить в пробирки из бюреток по каплям растворы электролитов до появления мути:

- в первую — раствор  $KCl$ ;
- во вторую — раствор  $K_2SO_4$ ;
- в третью — раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;
- в четвертую — 2 мл дистиллированной воды (для сравнения).

Отметить **объемы** электролитов, вызывающих коагуляцию золя. Сравнить результаты с данными опыта № 2.

Объяснить защитное действие крахмала.

### **ОПЫТ 8. Определение порогов коагуляции на фотоэлектроколориметре**

#### Объяснение опыта

Добавление электролита к коллоидному раствору (золю) вызывает коагуляцию золя. В этом случае заряды коллоидных частиц нейтрализуются ионами электролита. А поскольку коллоидные частицы лишаются заряда, то их взаимного отталкивания не происходит, и они укрупняются. Причем, чем больше заряд иона коагулятора, тем выше его коагулирующая способность.

Опыт заключается в определении порогов коагуляции — минимальных количеств электролитов ( $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ), вызывающих коагуляцию золя (ммоль/л). Электролиты содержат одно-, двух- и трехвалентные ионы-коагуляторы для положительно заряженного золя гидроокиси железа.

Для достижения поставленной задачи используют прибор — фотоэлектроколориметр (ФЭК). Принцип работы прибора основан на законе светопоглощения:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C},$$

где  $J$  — интенсивность прошедшего светового потока;

$J_0$  — интенсивность падающего светового потока;

$\varepsilon_{\lambda}$  — молярный коэффициент поглощения при данной длине волны;

$\ell$  — толщина поглощающего слоя;

$C$  — концентрация поглощающего слоя, моль/л.

То есть, если поток монохроматического света с интенсивностью  $J_0$  падает на водный раствор, то лишь некоторая часть света проходит через раствор, а часть поглощается.

В логарифмической форме закон светопоглощения имеет вид:

$$\lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C;$$

$$\lg \frac{J_0}{J} = A_{\lambda} \text{ — оптическая плотность раствора.}$$

Оптическая плотность раствора характеризует ослабление светового потока. Она зависит от концентрации частиц, обеспечивающих окрашенность раствора или от концентрации взвешенных частиц.

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C$$

#### Проведение опыта

Реактивы: 3 М раствор хлорида калия KCl;

0,01 М раствор сульфата калия  $K_2SO_4$ ;

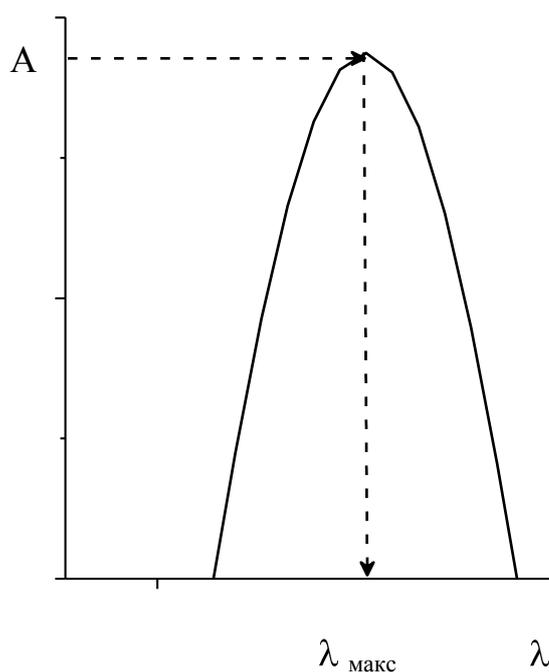
0.001 М раствор ферроцианида калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;

золь гидроксида железа  $Fe(OH)_3$ .

Подходящий участок спектра для работы на ФЭКе (оптимальный светофильтр) выбирается на основании кривых светопоглощения. Для построения такой кривой готовят раствор: в колбу на 25 мл помещают 10 мл золя  $Fe(OH)_3$ , затем доливают до метки дистиллированной водой и пере-

мешивают. Измеряют оптическую плотность раствора при разных свето-  
фильтрах в кюветах размером 20 мм. В качестве нулевого раствора приме-  
няют дистиллированную воду.

Строят график зависимости оптической плотности ( $A$ ) — ось орди-  
нат от длины волны ( $\lambda$ ) — ось абсцисс. По графику находят длину волны,  
соответствующую максимальному светопоглощению.



Затем в 10 колб на 25 мл налить по 10 мл золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . В каждую колбу добавить электролит ( $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) постепенно увеличивая его концентрацию: 0, 1, 2, 3, и т. д. мл. Объем растворов в колбах довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Каждый раствор готовится непосредственно перед замером оптической плотности (за 1 мин). Для установки фотоэлектроколориметра на ноль, кювету (20 мм) заполнить дистиллированной водой. Результаты замеров оптических плотностей растворов ( $A$ ) и прочие данные записывают в табл.7.2.

Таблица 7.2

## Экспериментальные и расчетные данные

Электролит: KCl или K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]					Исходная концентрация электролита C <sub>эл-та</sub> <sup>исх</sup> , моль/л:		
№ пробы	Компоненты смеси				Концентрация электролита C <sub>М эл-та</sub> , ммоль/л	Оптическая плотность раствора, А	Порог коагуляции П, ммоль/л
	Объем золя V <sub>з</sub> , мл	Объем электролита V <sub>эл</sub> , мл	Объем воды, мл	Общий объем, мл			
1	10	0	15	25			
2	10	1	14	25			
3	10	и т.д.	и т.д.	25			
4	10			25			
5	10			25			
6	10			25			
7	10			25			
8	10			25			
9	10			25			
10	10			25			

Рассчитать концентрацию электролита по формуле

$$C_{\text{М эл-та}} = \frac{V_{\text{эл-та}} \cdot C_{\text{эл-та}}^{\text{исх}}}{25} \cdot 1000, \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}.$$

По экспериментальным данным построить зависимость оптической плотности (А) от концентрации электролита в зо'ле. По излому зависимости определяют концентрацию электролита, соответствующую порогу коагуляции. Это позволяет определить объем электролита для расчета порога коагуляции.

Затем рассчитывают порог коагуляции по формуле

$$П = \frac{C_{\text{эл-та}}^{\text{исх}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{з}} + V_{\text{эл}}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}.$$

Определить выполняется ли соотношение порогов коагуляции:

$$П_1 : П_2 : П_3 = 730 : 11 : 1.$$

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

### НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Неорганическими вяжущими веществами называются минеральные порошкообразные материалы, образующие при смешивании с водой пластичное тесто, переходящее с течением времени в прочное камневидное тело. Неорганические вяжущие вещества делятся на воздушные и гидравлические.

**Воздушные** вяжущие способны затвердевать и длительное время сохранять прочность только на воздухе. По химическому составу они делятся на 4 группы:

- *известковые вяжущие*, состоящие в основном из окиси кальция  $\text{CaO}$ ;
- *гипсовые вяжущие*, основой, которых является сернокислый кальций  $\text{CaSO}_4$ ;
- *магнезиальные вяжущие*, содержащие каустический магнезит  $\text{MgO}$ ;
- *жидкое стекло* — силикат натрия или калия (в виде водного раствора).

**Гидравлические** вяжущие твердеют, и длительное время сохраняют прочность не только на воздухе, но и в воде.

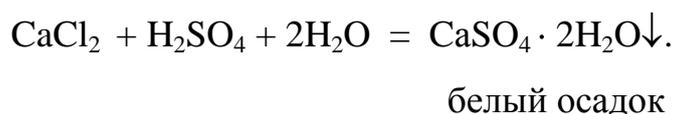
#### **ОПЫТ 1. Получение кристаллов двуводного гипса**

##### Объяснение опыта

Гипсовые вяжущие вещества — это воздушные вяжущие, состоящие в основном из полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  или ангидрита  $\text{CaSO}_4$ .

Сырьем для получения гипсовых вяжущих чаще всего служит горная порода — гипс, состоящая преимущественно из минерала гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Используют также ангидрит  $\text{CaSO}_4$  и отходы промышленности.

Кристаллический осадок двуводного гипса можно получить, добавив концентрированную серную кислоту к растворимой соли кальция  $\text{CaCl}_2$ .



### Проведение опыта

Реактивы: 0,5 Н хлорида кальция раствор  $\text{CaCl}_2$ ;  
раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц .

Налить в пробирку до 1/4 объема 0,5 Н раствора  $\text{CaCl}_2$  и осторожно добавить 2-3 капли концентрированной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Отметить образование осадка малорастворимого соединения двухводного гипса. Написать данную реакцию.

## **ОПЫТ 2. Изучение кристаллов двухводного гипса под микроскопом**

### Объяснение опыта

Микрориссталлоскопические реакции имеют большое значение в практике качественного анализа. Исследуя особенности кристаллов (полученных действием соответствующих реактивов) под микроскопом, можно установить наличие того или иного компонента в исследуемом веществе.

Разбавленная серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует с солями кальция иглообразные кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Проведение опыта

Реактивы: 0,5 Н раствор хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$ ;  
0,5 Н раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

На предметное стекло помещают 1 каплю 0,5 Н раствора соли хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$ , рядом — 1 каплю раствора разбавленной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем нужно соединить обе капли стеклянной палочкой и слегка подсушить до образования каемки по краям капли.

Поместить предметное стекло на столик микроскопа и наблюдать образование кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Отметить и зарисовать их форму.

### **ОПЫТ 3. Отличие природного гипса от строительного**

Объяснение опыта

Строительный или полуводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  — это вяжущий материал, быстро твердеющий на воздухе. Он получается из природного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  путем нагревания до 150 -160 °С. При этом происходит частичная дегидратация продукта:



При замешивании строительного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  с водой происходит его гидратация:



Эта реакция и заложена в основу его твердения.

Проведение опыта

Реактивы: порошок строительного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;

порошок природного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{H}_2\text{O}$  дистиллированная.

На стеклянную пластинку поместить 2 шпателя порошка природного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . На некотором расстоянии — такую же порцию строительного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Каждую порцию смешать с небольшим количеством воды до получения тестообразной массы. Тесту придать форму шариков и оставить для подсыхания на 15-20 минут.

Объяснить причину рассыпания теста из природного гипса и твердения теста из строительного гипса.

## ОПЫТ 4. Схватывание строительного гипса

### Объяснение опыта

Различают три стадии твердения гипсового вяжущего.

Первая стадия — стадия растворения.  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  взаимодействует с водой, образуя насыщенный раствор полуводного гипса. Начинается процесс гидратации, который сопровождается образованием менее растворимого двухводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выделяется в коллоидно-дисперсном состоянии в виде мельчайших, постепенно растущих кристаллов. Это состояние неустойчиво и непродолжительно.

Вторая стадия — стадия схватывания. Происходит дальнейшая кристаллизация  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , выделяются все новые кристаллы. Одновременно происходит укрупнение частиц. Кристаллы растут и переплетаются между собой. В результате система застывает, подвижность частиц уменьшается. Заметно понижается пластичность и масса схватывается. Однако, заметной прочностью она не обладает. По времени эта стадия непродолжительна — не более 30 минут.

Схватывание можно замедлить введением веществ, адсорбирующихся на частицах гипса. Это животный клей и сульфитно-дрожжевая бражка.

Третья стадия — стадия твердения. В этот период масса высыхает, за счет этого происходит рост и сращивание множества кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Материал приобретает не только форму, но и прочность. Эта стадия охватывает более длительный период, чем стадия схватывания.

### Проведение опыта

Реактивы: порошок строительного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;

животный клей;

$\text{H}_2\text{O}$  дистиллированная.

В пробирку до половины налить воды и всыпать 1 шпатель строительного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (через бумажную воронку). Пробирку нужно встряхивать непрерывно 4 -5 минут до момента схватывания.

Отметить время начала схватывания. Написать уравнение реакции взаимодействия строительного гипса с водой.

Повторить опыт, добавив в пробирку животный клей.

Сравнить время начала схватывания в первом и во втором случае.

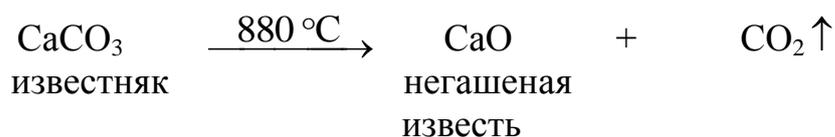
### **ОПЫТ 5. Получение негашеной извести**

#### Объяснение опыта

Известь является медленно твердеющим воздушным вяжущим.

Воздушная известь — продукт умеренного обжига природных материалов таких как: мел, известняк и некоторых других, содержащих в первую очередь карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . В этих природных материалах могут быть также примеси:  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Главной составной частью обожженного материала является безводная окись кальция  $\text{CaO}$  (негашеная известь), которая, получается по реакции:



Практически температуру обжига поддерживают в пределах 1100 - 1200 °С. При этом происходит разрушение кристаллической решетки кристаллов кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ). Получается новое вещество, образованное микрокри-

сталлами окиси кальция CaO, которое обладает сильно развитой внутренней микропористостью. За счет этого новое вещество (CaO) имеет большой избыток энергии.

Химическая активность извести связана с температурой обжига. С увеличением времени и температуры прокаливания плотность аморфной извести увеличивается с 2,7 до 3,3. То есть реакционная способность CaO уменьшается. При 2570 °С и выше получается кристаллическая окись кальция (малоактивная форма CaO).

### Проведение опыта

Реактивы: карбонат кальция CaCO<sub>3</sub> кристал. – мел.

Взять кусочек мела и прокалить в течение 2-3 минут в муфельной печи ( $t \approx 900$  °С).

Написать уравнение реакции происходящего процесса.

Указать разницу между известняком и известью.

При каких температурах получается известь в аморфном и кристаллическом состояниях?

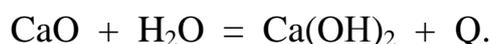
Какое основное различие в свойствах у аморфной и кристаллической извести?

### **ОПЫТ 6. Гашение извести**

#### Объяснение опыта

После обжига сырья негашеная известь CaO получается в виде комьев. Чтобы получить вязущее вещество эти комья диспергируют. Чаще всего для этой цели применяют гашение извести.

При взаимодействии с водой негашеная известь CaO переходит в гидроксид кальция Ca(OH)<sub>2</sub> — гашеную известь:



Реакция сопровождается выделением тепла и увеличением объема. Чистая известь, к которой добавлено примерно эквивалентное количество воды, образует рыхлый аморфный порошок. Около 75% объема этого вещества занимают пустоты и только до 25% частицы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в высокодисперсном состоянии.

#### Проведение опыта

Реактивы: оксид кальция  $\text{CaO}$  кристалл. -  
негашеная известь.

В фарфоровую чашку положить прокаленный кусочек извести  $\text{CaO}$  и смочите небольшим количеством воды.

Наблюдать разогревание извести, выделение водяных паров и увеличение объема.

К образовавшемуся высокодисперсному порошку добавить еще некоторое количество воды до образования пластичного теста.

Написать уравнения реакции гашения извести.

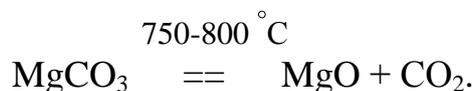
Объяснить, чем обусловлено растрескивание извести при добавлении небольших порций воды?

Чем отличаются процессы, происходящие при взаимодействии воды с известью и гипсом?

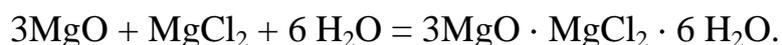
### **ОПЫТ 7. Получение магнезиального цемента**

#### Объяснение опыта

Магнезиальное вяжущее вещество — каустический магнезит  $\text{MgO}$ , получают при обжиге природного магнезита  $\text{MgCO}_3$  по реакции:



Магнезиальное вяжущее относят к воздушным вяжущим веществам. Чаще всего его затворяют водными растворами солей хлорида магния  $MgCl_2$  или сульфата магния  $MgSO_4$ . Это ускоряет процесс твердения и в значительной степени повышает прочность полученного вещества, называемого магнезиальным цементом. В этом случае наряду с гидратацией окиси магния  $MgO$  происходит образование гидрохлорида магния  $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  по реакции:



#### Проведение опыта

Реактивы: карбонат магния  $MgCO_3$  кристал. - магнезит;

1 М раствор хлорида магния  $MgCl_2$ .

Взять кусочек природного магнезита  $MgCO_3$  и прокалить его в течение 2-3 минут в муфельной печи ( $t \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

В фарфоровую чашку положить кусочек прокаленного магнезита  $MgO$  и добавить небольшое количество 1 М раствора хлорида магния  $MgCl_2$  до образования пластичного теста.

Написать уравнения реакций, соответствующих процессам получения и твердения магнезиального вяжущего.

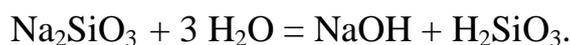
Отметить достаточно длительные сроки схватывания и твердения магнезиального вяжущего.

### **ОПЫТ 8. Вяжущие свойства жидкого стекла**

#### Объяснение опыта

Жидкое стекло относят к воздушным вяжущим веществам. Его получают растворением раздробленных кусков обычного стекла в воде при повышенной температуре и давлении 0,6 - 0,7 МПа. Жидкое стекло представляет собой коллоидный водный раствор силиката натрия или калия.

Силикаты натрия и калия в воде подвергаются гидролизу:



Выделяющийся гель кремниевой кислоты  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) обладает вяжущими свойствами.

#### Проведение опыта

Реактивы:  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристалл. – асбест;

$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  кристалл. – тальк;

раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  насыщ. – жидкое стекло.

Небольшое количество измельченного асбеста  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нужно смешать в фарфоровой чашке с 1/8 объема талька  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . К этой смеси добавить насыщенный раствор жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  до получения густого теста.

Полученной массой нужно намазать кусок стекла, положить на него такой же второй кусок стекла, дать массе затвердеть.

Проверить прочность склейки через 20-30 минут.

Написать реакцию получения вяжущей составляющей жидкого стекла.

Оценить щелочную реакцию раствора жидкого стекла с помощью индикаторной бумаги (рН=?).

#### **ОПЫТ 9. Огнестойкость тканей, пропитанных жидким стеклом**

##### Объяснение опыта

Натриевое жидкое стекло  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  применяют для изготовления жароупорных и кислотоупорных бетонов, для уплотнения грунтов.

## Проведение опыта

Реактивы: насыщ. раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – жидкое стекло.

Кусочек ткани или фильтровальной бумаги нужно пропитать насыщенным раствором жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Для этого материал поместить в раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  на 10-15 минут. Затем подсушить над пламенем спиртовки, зажав материал пинцетом. Для испытания огнестойкости нужно внести этот подготовленный образец в само пламя. Для сравнения нужно внести в пламя кусочек этого же материала без пропитки.

Отметить огнезащитные свойства жидкого стекла.

## **ОПЫТ 10. Проведение частичного растворения и разрушения портландцемента с помощью кислоты**

### Объяснение опыта

Портландцемент — это медленно твердеющее гидравлическое вяжущее. Сырье для его производства содержит  $\approx 75\%$  известняка и  $\approx 25\%$  глины. Сырьевую смесь обжигают до спекания, то есть до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  в специальных печах. Образуется твердый продукт, который называется цементным клинкером.

Портландцементный клинкер получается в результате реакции в твердом состоянии между  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , а так же  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Состоит клинкер в основном из следующих минералов:

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  — трехкальциевый силикат ( $\text{C}_3\text{S}$ ), алит;

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  — двухкальциевый силикат ( $\text{C}_2\text{S}$ ), белит;

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  — трехкальциевый алюминат ( $\text{C}_3\text{A}$ );

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  — четырехкальциевый алюмоферрит ( $\text{C}_4\text{AF}$ ).

### Проведение опыта

Реактивы: раствор соляной кислоты HCl конц.;

раствор оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  конц.;

0,5 Н раствор роданида калия KCNS.

В пробирку насыпать 1 шпатель порошка портландцемента и прилить 2-3 капли концентрированной соляной кислоты HCl. Смесь осторожно перемешать стеклянной палочкой. Образовавшийся гель кремниевых кислот перенести в чистую пробирку и разбавить дистиллированной водой.

В две пробирки поместить по 2-3 капли полученного раствора. Для определения наличия ионов кальция в одну пробирку добавить 2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Во вторую пробирку нужно добавить 2 капли 0.5 Н раствора KCNS, чтобы обнаружить ионы железа.

Отметить окраску полученных соединений в обеих пробирках.

Какой реакцией можно объяснить образование геля кремниевой кислоты?

Написать уравнения всех проведенных реакций.

### **ОПЫТ 11. Получение вытяжки портландцемента и определение реакции раствора**

#### Объяснение опыта

Минералы цементного клинкера образуются при высоких температурах, поэтому представляют собой безводные соединения. В результате взаимодействия цемента с водой образуются более устойчивые гидратированные формы исходных минералов, появляются новые соединения, которых не было в цементном клинкере.

Основным соединением портландцементного клинкера является трехкальциевый силикат  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , представляющий собой соль слабого основания и слабой кислоты. Он первым взаимодействует с водой, поэтому может подвергаться гидролизу наряду с гидратацией. Образуются два

новых соединения: гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и двухкальциевый гидросиликат  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :



За счет этой реакции вода быстро насыщается гидроксидом кальция.

### Проведение опыта

Реактивы:  $\text{H}_2\text{O}$  дистиллированная;

2 Н раствор карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;

индикатор фенолфталеин.

Насыпать в пробирку 1 шпатель порошка портландцемента и налить до половины дистиллированной воды. Встряхнуть содержимое пробирки для растворения цемента в воде.

После отстаивания раствора нужно получить водную вытяжку портландцемента. К половине полученной вытяжки добавить 2-3 капли фенолфталеина. К другой половине вытяжки прибавить раствор соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Отметить окраску раствора в первой пробирке. Чем это объясняется?

Какой реакцией объясняется появление мути во второй пробирке?

Написать уравнения реакций, осуществленных в процессе опыта.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. 559 с.
2. Коровин Н.В., Мингулина Э.М., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. М.: Высш. шк., 1998. 238 с.
3. Федосова Н.Л., Румянцева В.Е., Лосева М.В., Кокурина Г.Л., Чеснокова Т.В. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / Под ред. Н.Л. Федосовой. М.: Изд-во АСВ, 2003. 232 с.
4. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1986. 286 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6	
Жесткость воды.....	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7	
Коллоидные растворы.....	10
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8	
Неорганические вяжущие вещества.....	23
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	35