

Староста В.И. Муравьиная кислота: некоторые сведения и учебные задания // Химия: методика преподавания. – 2005. – №7. – С. 77-80.

ОТПРАВЛЕНО МОСКВА 10.04.05

СТАРОСТА В.И.

Ужгородский национальный университет, Украина

МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА: НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ И ЗАДАНИЯ

Муравьиная кислота получила свое название *Acidum formicicum* от красных муравьев (*Formica rufa*), в организме которых она была найдена еще в XVII столетии. В свободном состоянии встречается в природе: в соке крапивы, елочной хвое, едких выделениях мурашек и пчел, в незначительных количествах ее содержит пот и моча животных; выявлена также и в организме гусениц.

Согласно [1, с.555] муравьиную кислоту впервые синтезировал в 1855 году Марселен Жак Бертло (1827-1907), т.е. в текущем 2005 году – 150 лет тому назад. Когда Бертло начал работать в области органической химии, еще твердо верили в тайную «жизненную силу», без которой невозможно искусственное создание органических соединений. Поэтому его синтезы, в т.ч., муравьиной кислоты, – типичного органического вещества из неорганических, – сыграли большую роль в преодолении этой виталистической теории.

В [2, с.35] так описывается синтез муравьиной кислоты: «Бертло приготовил 60 литровых колб, наполнил их окисью углерода, ввел нужное количество едкого кали и запаял колбы. Нагревание проводилось в большой печи в течение 70 часов. Когда колбы были открыты и образовавшееся вещество очищено, он получил больше 100 граммов формиата калия, дальнейшее превращение которого в муравьиную кислоту не представляло никаких трудностей. Достаточно было обработать соль серной кислотой».

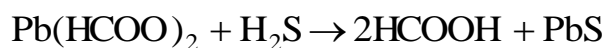
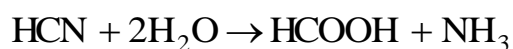
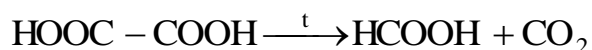
Муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом, с водой смешивается в любых соотношениях. Это едкое вещество, которое при

попадании на кожу вызывает ожоговые вздутия, чем объясняется раздражительное действие крапивы и муравьиных укусов.

В промышленности натрий формиат получают с едкого натра и СО (или генераторного газа – смеси 30 % СО и 70 % N₂). Порошкообразный едкий натр нагревают в автоклаве с СО под давлением 6-8 атм при 120-150 °С: NaOH + СО → HCOONa . Формиат натрия получают также как побочный продукт при производстве пентаэритрита.

Из водных растворов безводную муравьиную кислоту нельзя получить фракционной перегонкой, – поэтому в промышленности ее получают разложением сухого формиата натрия концентрированной серной кислотой: HCOONa + H₂SO₄(конц.) → HCOOH + Na₂SO₄

Возможны и другие синтезы, которые дают возможность получить муравьиную кислоту, например:



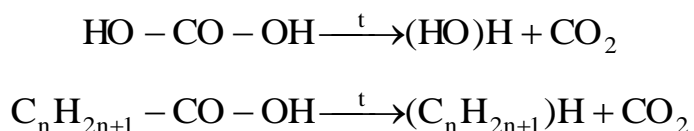
Муравьиная кислота применяется:

- при дублении кожи;
- в текстильной промышленности (в качестве протравы при крашении);
- как коагулирующее средство в производстве природного каучука;
- в производстве катализаторов, которые содержат никель и кобальт;
- для получения сложных эфиров, которые применяют в парфюмерии (например, бензиловый H – CO – O – CH₂ – C₆H₅ и другие) и в качестве растворителя (например, метиловый H – CO – O – CH₃, этиловый H – CO – O – C₂H₅ и другие);

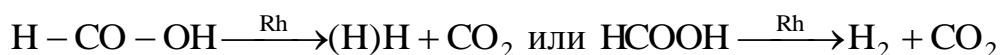
- в медицине для растирания при ревматизме в виде 1,25 % -го раствора, известного под названием «муравьиного спирта» или spiritus formicarum (название историческое, – это средство ранее получали настаиванием мурашек на спирту);
- благодаря антисептическим свойствам используют в качестве консерванта для сохранения зеленых кормов, при консервировании фруктовых соков, очищения бочек и т.п.

Традиционно в ходе обучения обращают внимание на некоторые особые свойства муравьиной кислоты, – средняя по силе, но наиболее сильная относительно предельных одноосновных карбоновых кислот (примерно в 10 раз сильнее, чем уксусная кислота); проявление восстановительных свойств благодаря наличию альдегидной группы: $\text{HCOOH} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Муравьиная кислота зависимо от условий разлагается по-разному. Карбоновые кислоты можно рассматривать как производные угольной кислоты, отсюда подобие реакции разложения с образованием углекислого газа:



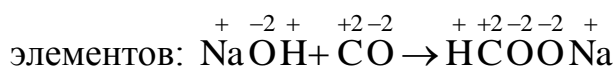
Аналогично происходит разложение и муравьиной кислоты уже при комнатной температуре под воздействием катализаторов (Rh, Ru, Ir):



При нагревании с концентрированной серной кислотой продукты разложения другие: $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$.

Давайте, обратим внимание еще на одну особенность муравьиной кислоты, поскольку она, в отличие от всех ее гомологов, не имеет «своего» ангидрида. Оксид углерода, – одно из стартовых веществ исторического синтеза Бертелло, традиционно считается несолеобразующим оксидом, хотя при взаимодействии со щелочью образует соль муравьиной кислоты. В пользу ангидрида свидетельствует, что данная реакция не является окислительно-

восстановительной, поскольку не меняется степень окисления химических



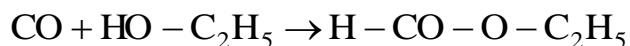
Аналогичная реакция образования ацетата натрия при взаимодействии ангидрида уксусной кислоты со щелочью, при этом образуется ацетат натрия и вода: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, можно гипотетически считать CO ангидридом муравьиной кислоты. Но можно и возразить, что традиционные кислотные оксиды или ангидриды кислот при взаимодействии со щелочью образуют кроме соли и воду, а в случае аналогичной реакции CO со щелочью вода не образуется. Но соль, все-таки, образуется!

Рассмотрим другой пример: при взаимодействии ангидридов карбоновых кислот со спиртами образуются соответствующие сложные эфиры и кислота:



В случае CO – образуется только сложный эфир муравьиной кислоты:



Таким образом, сходство опять наполовину. Приведенные примеры реакций, иллюстрирующих свойства CO, равно и как получения муравьиной кислоты, наводят на мысль о не простом характере этого вещества, которое занимает промежуточное место между традиционными несолеобразующими оксидами и ангидридами кислот, а поэтому CO можно считать условным ангидридом муравьиной кислоты. Считаю, что подобная дискуссия о месте оксида углерода(II) в классификации веществ не менее важна на уроке, чем непосредственные сведения о муравьиной кислоте.

Традиционно поток информации учителя в несколько измененном виде возвращается к нему от учеников во время устного опроса, самостоятельных работ и т.п. Конструирование заданий учителем или учениками на информационной почве урока или других дополнительных источников используется крайне редко. При этом согласно [3, с.54] при составлении задач

только часть информации переходит в ее условие, а поэтому составление задач реализуется на базе более широкого набора логических операций, чем решение готовой задачи. «Умение решать школьные задачи и умение составлять таковые – совершенно разные умения. Из первого отнюдь не вытекает второе, но лишь второе раскрывает возможности подлинного познания первого» [3, с.58]. Поэтому решение и составление заданий учащимися при изучении химии мы рассматриваем как единый и неразрывный процесс познания.

Таким образом, давайте информационную часть статьи относительно данного вещества завершим и приступим к обратным действиям, – конструированию некоторых заданий. Для расчетных задач целесообразно составление следующих видов, например, относительно какой-либо исходной задачи: аналогичных, обратных, в общем виде, с недостающими или избыточными данными, с постепенным усложнением условия и т.п. В данном случае мы сознательно опускаем расчетные задачи, спектр которых аналогичен другим темам, а изменяются только химические объекты, а рассмотрим некоторые качественные, которые также могут быть предметом конструирования на уроке или дома.

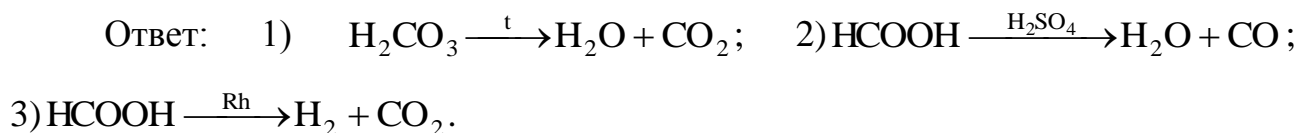
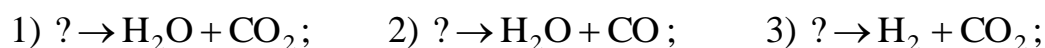
1. Какое вещество называют *Acidum formicicum*?

Подсказка: Вещество получило свое название от красных муравьев (*Formica rufa*), в организме которых оно было найдено еще в XVII столетии. В свободном состоянии встречается в природе: в соке крапивы, елочной хвое, едких выделениях мурашек и пчел, в незначительных количествах его содержит пот и моча животных.

2. Какое вещество используют в медицине для растирания при ревматизме в виде 1,25 %-го раствора, известного под названием «муравьиного спирта» или *spiritus formicarum*;

Подсказка: название историческое, это средство ранее получали настаиванием мурашек на спирту.

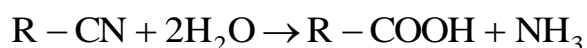
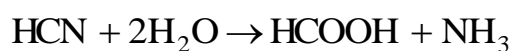
3. Определите исходные вещества, по известным продуктам реакции их разложения:



Если несколько изменить формулировку условия, например: «Определите исходные вещества, по известным продуктам реакции», то в первом случае ответ станет поливариантный, поскольку все углеводороды и кислородсодержащие вещества при сгорании в атмосфере кислорода будут давать углекислый газ и воду.

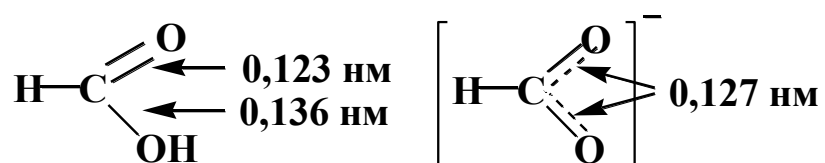
4. Какое вещество можно рассматривать как нитрил муравьиной кислоты?

Ответ: синильную кислоту можно рассматривать как нитрил муравьиной кислоты, поскольку нитрилы карбоновых кислот при взаимодействии с водой образуют соответствующие кислоты:



5. Объясните такой факт: муравьиная кислота содержит две связи углерод-кислород, – одну длиной 0,136 нм, вторую – 0,123 нм, а в формиате натрия обе связи углерод-кислород одинаковы и равны 0,127 нм.

Ответ: в муравьиной кислоте одна связь углерод-кислород двойная, другая – одинарная. Увеличение кратности связи приводит к увеличению электронной плотности между ядрами атомов и способствует их большему сближению.



Формиат-ион в составе формиата натрия имеет две связи одинаковой длины, промежуточные между одинарной и двойной связью. Атом углерода связан с тремя другими атомами σ -связями, для которых углерод использует sp^2 -орбитали, а они лежат в плоскости под углом 120° одна к другой. Остается p -орбиталь атома углерода, которая одинаково хорошо перекрывается с p -орбиталями обоих атомов кислорода с образованием гибридных связей (похожая ситуация в молекуле бензола). Таким образом, электроны связаны не с одним или двумя ядрами, а с тремя ядрами одновременно (один углерод и два кислорода); поэтому они сильнее удерживаются, связи сильнее и анион – устойчивее.

6. В каждом столбике размещено вещество и определенный параметр (свойство), характеризующий его. Определите этот параметр и запишите его значение для муравьиной кислоты:

1)	HCOOH	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ COOH	H ₂ CO ₃
	?	2	3	1

2)	HCOOH	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₆ H ₆	CH ₃ OH
	?	sp ³	sp	sp ²	sp ³

3)	HCOOH	CH ₄	C ₂ H ₂	CO	CH ₃ OH
	?	-4	-1	+2	-2

4)	HCOOH	H ₂ SO ₄	HOOC-COOH	H ₃ PO ₄
	?	98	90	98

5)	HCOOH	H ₂ SO ₄	HOOC-COOH	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH
	?	2	2	3	1

6)	HCOOH	H ₂ SO ₄	HOOC-COOH	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH
	?	2	2	3	4

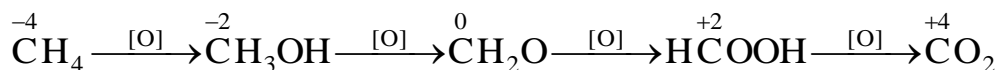
Ответ: Параметры (свойства) и их значения для муравьиной кислоты:

- 1) число атомов углерода в молекуле: 1;
- 2) гибридизация атома углерода: sp^2 ;
- 3) степень окисления атома углерода: +2;
- 4) относительная молекулярная масса вещества: 46;
- 5) основность кислоты: 1;
- 6) число атомов водорода в молекуле: 2.

7. Вещества размещены в порядке согласно последовательности их превращения. В каждом случае это превращение одного вида. Какое превращение имеется в виду и какое должно быть неизвестное вещество?



Ответ: вещества размещены в порядке их постепенного окисления; продукт окисления муравьиной кислоты – углекислый газ:



Вывод. На примере некоторых сведений о муравьиной кислоте показано возможность проведения обратных учебных действий – составление заданий. Практика составления заданий учителем и учениками целесообразна, поскольку решение и составление заданий можно рассматривать как единый и неразрывный процесс познания.

Литература

1. Волков В.А. и др. Выдающиеся химики мира: Биографический справочник/ Под ред В.И.Кузнецова. – М.: Высш. шк., 1991. – 656 с.
2. Манолов К. Великие химики. В двух томах. – М.: Мир, 1986. – Т. II. – 438 с.
3. Эрдниев П.М., Эрдниев Б.П. Укрупнение дидактических единиц в обучении математике. – М.: Просвещение, 1986. – 255с.

