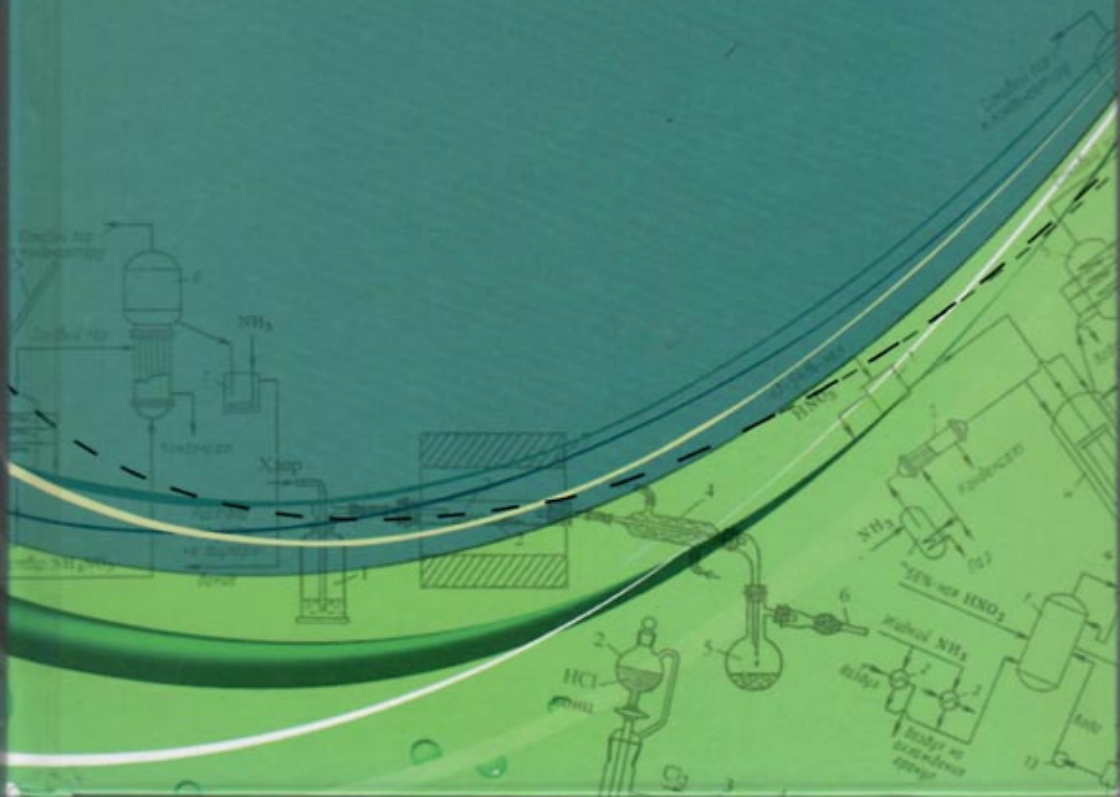
Т. Я. Ашихмина

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Учебное пособие



ФГБОУ ВПО «Вятский государственный гуманитарный университет»
ФГБУН «Институт биологии Коми научного центра УрО РАН»

Т. Я. Ашихмина

Неорганический синтез

Учебное пособие

Киров
2015

УДК 54 (075.8)
ББК 24.1я73
А98

Печатается по решению
редакционно-издательского совета
Вятского государственного гуманитарного университета

Рецензенты:
кандидат химических наук, профессор А. М. Слободчиков
доктор химических наук В. Ю. Захаров
кандидат химических наук, доцент Д. Н. Данилов

Ашихмина Т.Я.
А98 Неорганический синтез : Учебное пособие / Вятский государственный гуманитарный университет. – Киров : О-Краткое, 2015. – 384 с.

ISBN 978-5-91402-177-8

Учебно-методическое пособие «Неорганический синтез» включает теоретические основы синтеза неорганических соединений, описание основных приёмов, применяемых при проведении практических работ, методов синтеза различных классов неорганических соединений, правил техники безопасности. Составной частью данного пособия является учебно-методический комплекс, включающий программу, тематический план прохождения дисциплины, задания к практическим работам, темы контрольного синтеза, направления тематики курсовых и выпускных квалификационных работ, а также задания к проверочным работам по изучаемой дисциплине.

Данное учебно-методическое пособие предназначено для студентов изучающих дисциплину «Неорганическая химия», составной частью которой является синтез неорганических соединений.

УДК 54 (075.8)
ББК 24.1я73

© Вятский государственный гуманитарный университет, 2015
© Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, 2015
© Ашихмина Т. Я., 2015
© Оформление. ООО «О-Краткое», 2015

ISBN 978-5-91402-177-8

Содержание

Введение.....7

Глава 1. Основы теории неорганического синтеза.....9
1.1. Значение неорганического синтеза для науки, производства, медицины, сельского хозяйства 9
1.2. Основные факторы, определяющие возможность протекания реакции.....10
1.3. Синтез неорганических соединений в газовой фазе.....14
1.4. Синтез неорганических соединений в жидкой фазе.....24
1.5. Синтез из расплавов.....33
1.6. Синтез неорганических соединений в твёрдой фазе.....35
1.7. Синтез соединений при различных фазовых процессах.....38

Глава 2. Основные типы химических реакций в неорганическом синтезе 44
2.1. Реакции окисления-восстановления.....44
2.2. Реакции двойного обмена 51
2.3. Реакции присоединения 57
2.4. Твёрдофазные реакции.....60

Глава 3. Основные приёмы и методы, применяемые в неорганическом синтезе 62
3.1. Основные приёмы и методы очистки веществ 62
3.1.1. Химические методы глубокой очистки неорганических соединений 67
3.1.2. Физико-химические методы глубокой очистки неорганических веществ (дистилляционные, кристаллизационные из растворов и расплавов).....71
3.1.3. Кристаллизационные методы очистки неорганических соединений 77
3.1.4. Методы ионного обмена, используемые в очистке веществ 82
3.1.5. Экстракционные методы 85

3.2. Приемы нагревания и охлажения в неорганическом синтезе 91
3.3. Приемы фильтрования, центрифугирования, высушивания 93
3.4. Приемы идентификации веществ в неорганическом синтезе 97
3.5. Способы хранения веществ 98

Глава 4. Основные методы синтеза неорганических веществ 101
4.1. Получение металлов 101
4.1.1. Металлотермические методы получения металлов 102
4.1.2. Получение металлов путем восстановления оксидов водородом 110
4.1.3. Восстановление оксидов металлов углеродом, кремнием, цианидами 120
4.1.4. Получение металлов восстановлением из водных растворов солей 122
4.1.5. Электролитические методы получения металлов 124
4.1.6. Синтез металлов термическим разложением соединений 129
4.1.7. Методы лабораторного синтеза металлов 131
4.2. Синтез неметаллов 143
4.2.1. Получение неметаллов электролизом растворов и расплавов солей, кислот, оснований 143
4.2.2. Синтез неметаллов в окислительно-восстановительных средах 145
4.2.3. Восстановлением оксидов при высоких температурах 147
4.2.4. Восстановление галогенидов при высоких температурах 147
4.2.5. Реакции термического разложения 148
4.2.6. Методы лабораторного синтеза неметаллов 150
4. 3. Синтез гидридов 161
4.3.1. Синтез ионных гидридов 162

4.3.2. Синтез гидридов переходных металлов.....165
4.3.3. Синтез ковалентных гидридов.....166
4.4. Синтез боридов, карбидов, нитридов, силицидов 167
4.5. Синтез карбонилов.....171
4.6. Синтез оксидов.....173
4.6.1. Реакции окисления и восстановления при получении оксидов.....174
4.6.2. Получение оксидов термическим разложением солей, оснований и кислот.....179
4.6.3. Получение оксидов в реакциях протолиза и гидролиза 188
4.6.4. Методы лабораторного синтеза оксидов 189
4.7. Синтез оснований.....203
4.7.1. Синтез гидроксидов щелочных металлов.....207
4.7.2. Синтез гидроксидов щелочноземельных металлов, бериллия и магния 209
4.7.3. Синтез гидроксидов "d и "p" - переходных металлов 212
4.7.4. Синтез аммиака и растворение его в воде 219
4.8. Синтез кислот 220
4.9. Синтез солей 240
4.9.1. Особенности синтеза кислородосодержащих солей 242
4.9.2. Особенности синтеза галогенидов 244
4.9.3. Особенности синтеза халькогенов (S, Se,Te) 251
4.9.4. Особенности синтеза кислых солей 255
4.9.5. Особенности синтеза двойных солей.....255
4.9.6. Особенности синтеза основных солей 256
4.9.7. Особенности синтеза комплексных соединений 256
4.9.8. Основные методы осаждения солей.....258
4.9.9. Методы синтеза средних солей 259
4.9.10. Методы синтеза двойных солей 301
4.9.11. Методы синтеза комплексных соединений 311

Глава 5. Правила охраны труда и техники безопасности при выполнении работ по синтезу 318

Приложение 1. Учебно-методический комплекс дисциплины «Неорганический синтез» 324

Литература.....343

Приложение 2. Групповые реагенты катионов.....346
Групповые реагенты анионов 353

Приложение 3. Справочные данные: растворимость неорганических веществ в воде. Произведение растворимости, константы диссоциации кислот, плотность растворов.....3566

Приложение 4. Справочные данные: поглотители и осушители для газов.....37171

Приложение 5. Посуда, приборы, установки для неорганического синтеза.....373

Введение

Изучение дисциплины «Неорганическая химия» при подготовке бакалавров по специальности «Химия» и специалистов-химиков по направлению подготовки «Фундаментальная и прикладная химия» предусматривает наряду с изучением вопросов общей химии, химии металлов, неметаллов и их соединений, ознакомление студентов с методами синтеза неорганических соединений.

В учебно-методическом пособии «Неорганический синтез» рассматриваются теоретические основы получения неорганических соединений, общие закономерности и частные особенности протекания этих процессов, рассматриваются основные типы химических реакций, используемые в синтезе неорганических веществ, даются сведения о лабораторных приёмах и наиболее распространённых методах синтеза.

Для практических занятий в пособие включены основные методы синтеза, которые используются при получении различных классов неорганических соединений на конкретных примерах в лабораторных условиях, а также методы очистки, разделения смесей неорганических веществ и идентификации полученных соединений [1-9]. Материалы учебно-методического пособия позволяют студентам выбрать наиболее подходящую методику синтеза по получению металлов, неметаллов, оксидов, гидроксидов, солей, комплексных соединений, провести синтез и выполнить качественный и количественный химический анализ по установлению состава полученного соединения.

Обучение студентов методам и приёмам синтеза, очистки и идентификации неорганических соединений решает следующие основные задачи:

– закрепить и расширить теоретические знания, полученные при изучении курсов «Неорганическая химия», «Физическая химия» и «Аналитическая химия»;

– обучить студентов практическим умениям и навыкам по синтезу различных классов неорганических соединений в лабораторных условиях и познакомить с особенностями получения их в промышленности;

– познакомить с основными методами, лабораторными приёмами очистки, идентификации и хранения веществ;

– закрепить навыки соблюдения техники безопасности при работе в химической лаборатории;

– научить проводить расчёты, определять выход продукта, затраты на его получение.

Заключительное занятие проводится в форме контрольного синтеза. Студент решает теоретическую задачу, самостоятельно выполняет синтез, определяет методами качественного и количественного анализа состав синтезированного вещества и выход конечного продукта.

В лабораторных журналах записываются физико-химические свойства получаемого соединения, основное содержание методики синтеза, уравнение реакции, результаты расчёта, техника безопасности, эколого-экономическое обоснование, литература.

Отчет студента по контрольному синтезу оформляется в форме зачёта.

Глава 1. Основы теории неорганического синтеза

Понятие «синтез» – включает в себя получение одних веществ из других с помощью химических реакций (различных типов).

Под понятием «синтез» подразумевается получение веществ не только путём реакций соединения, но и через любые другие типы реакции. Таким образом, под этим термином подразумеваются способы получения неорганических веществ вне зависимости от того, были ли исходные вещества менее сложными или более сложными, чем конечные.

Часто синтезом называют и искусственное получение новых элементов путем ядерных реакций.

В неорганическом синтезе можно получить почти все элементы периодической системы и различные классы химических соединений: от простейших до комплексных и высокомолекулярных.

1.1. Значение неорганического синтеза для науки, производства, медицины, сельского хозяйства

Синтез неорганических веществ имеет большое значение. Химическая промышленность обеспечивает получение материалов и веществ для всех отраслей промышленности, сельского хозяйства, медицины, товаров народного потребления, быта.

Синтез неорганических веществ позволяет создавать и получать:

– новые материалы, обладающие определёнными свойствами;

– новые стёкла, неорганические вещества, ионообменные смолы;

– новые виды волокон, превосходящих по разрывной прочности сталь;

– новые жаропрочные, сверхтвёрдые соединения – карбиды, нитриды, алюминиды, фториды, которые широко используются в технике, промышленности;

– сверхчистые вещества – для атомной промышленности и других областей науки и техники;

–новые полупроводниковые материалы, используемые в электротехнике;

–новые виды окислителей ракетного топлива;

–новые материалы и вещества, несуществующие в природе, обладающие ценными качествами.

Синтез неорганических соединений требует умения не только проводить реакцию по описанной методике, но и уметь откорректировать её, предсказать возможность протекания реакции с образованием нужного продукта. Для решения вопроса о возможности протекания реакции в первую очередь необходимо определить количественный критерий осуществимости процесса. Таким критерием при условии постоянства давления и температуры является изобарно-изотермический потенциал, в частности – изменение энергии Гиббса. Важным аспектом в любом синтезе является получение наиболее чистого продукта без лишних его потерь.

1.2. Основные факторы, определяющие возможность протекания реакции [1–7]

Изолированные системы, без обмена энергией, массой и средой на практике встречаются очень редко. В основном протекают реакции в изотермических условиях при постоянном объёме или при постоянном давлении.

Критерием самопроизвольного процесса изотермической системы при **постоянном объёме** является изохорно-изотермический потенциал (уменьшение энергии Гельмгольца $\Delta F < 0$, при этом критерием равновесия системы является минимум энергии Гельмгольца $d^2F > 0$; $d\Delta F = 0$.

Наибольшее значение для проведения синтеза в лабораторных условиях имеют изотермические системы при **постоянном давлении** (например, атмосферное давление). При этом критерием самопроизвольного процесса является уменьшение энергии Гиббса $\Delta G < 0$, а критерием равновесия системы является минимум энергии Гиббса $d^2G > 0$, $dG = 0$.

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) соотношением: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Наиболее удачным условием самопроизвольного процесса $\Delta G < 0$ является случай, когда $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$. Однако процесс может протекать и в том случае, если **$\Delta H > 0$, но $T\Delta S >> 0$ или $T\Delta S < 0$, а $\Delta H << 0$.** Следовательно, самопроизвольность протекания процесса определяется только соотношением **$\Delta G < 0$.** Несмотря на это в качестве критерия самопроизвольного протекания реакции часто используют соотношение **$\Delta H < 0$ (принцип Бертло – Томсона).** Однако применение принципа Бертло – Томсона, вызванное в значительной степени отсутствием соответствующих значений **ΔG** может привести к существенным ошибкам при оценке возможности протекания реакции, особенно в тех случаях, когда в результате реакции происходит заметное изменение объёма или образуется несколько различных веществ.

Поэтому в случае конденсированной системы, когда объёмы жидкой и твёрдой фаз с увеличением температуры возрастают незначительно, изменение энтропии ΔS часто полагают приближенно равной нулю. Однако нужно иметь в виду, что при этом агрегатное состояние веществ не изменяется, так как появление газовой фазы в этом случае приведёт к возрастанию энтропии. И наоборот появление новых более конденсированных фаз повлечёт за собой уменьшение энтропии.

К сожалению, в справочной литературе не приводятся значения ΔG, но ΔG^o определены для многих веществ. Самопроизвольная реакция в условиях, отличных от стандартных, может протекать как при $\Delta G^o < 0$,так и при $\Delta G^o > 0$, что, конечно, затрудняет возможность предсказания направления протекания реакции. (*Под стандартным состоянием обычно понимают нахождение веществ в конденсированном состоянии при* ***$p = 101{,}33 \times 10^3$ Па*** *и определенной температуре; для веществ в жидком состоянии и для газов – стандартное состояние, когда активность каждого компонента равна единице*).

Однако анализ показывает, что в подавляющем большинстве случаев интервал абсолютных значений ΔG^o определяющих границы реакционной способности веществ (при температурах, не очень сильно отличающихся от стандартной) невелик и составляет ± 40 кДж/моль. Так, если значение ΔG^o

меньше –40 кДж/моль, то процесс возможен, если же значение ΔG^0 больше +40 кДж/моль, то процесс неосуществим даже в условиях, заметно отличающихся от стандартных.

Влияние температуры на смещение равновесия при синтезе веществ. Определение направления реакции при температуре Т, отличной от 298 К, требует знания температурной зависимости молярной теплоемкости при постоянном давлении C_P для всех веществ, участвующих в реакции. В общем случае $C_P = a + bT + cT^2 + c^{/} / T^2$, где a, b, c, $c^{/}$ – коэффициенты, значения которых для многих веществ приведены в справочниках по физической химии.

Теплоемкость для системы веществ, участвующих в химической реакции рассчитывают через теплоемкость всех веществ с учетом стехиометрических коэффициентов υ_i:

$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c^{/} / T^2$,

где $\Delta a = \Sigma\, \upsilon_i\, a_{\text{продуктов реакции}} - \Sigma\, \upsilon_i\, a_{\text{исходных веществ}}$ и т.д.

Знание ΔC_P позволяет с высокой точностью (4-5 значащих цифр) рассчитать для температуры Т стандартное изменение энтальпии реакции ΔH^0_T и стандартное изменение энтропии реакции ΔS^0_T. Расчет ведут по уравнениям Кирхгофа:

$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Delta a(T-298) + \Delta b(T^2-298^2)/2 + \Delta c(T^3-298^3)/3 - \Delta c^{/}(1/T - 1/298)$

$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \Delta a * \ln(T/298) + \Delta b(T-298) + \Delta c(T^2-298^2)/2 - \Delta c^{/}(1/T^2 - 1/298^2)/2$

Расчет ΔG^0_T может быть проведен по уравнению $\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$.

Величину ΔG^0_T можно рассчитать по уравнению Темкина-Шварцмана, исходя из стандартного изменения энтальпии и энтропии химической реакции при 298 К (ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298}):

$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\,\Delta c^{/})$,

где M_0, M_1, M_2 и M_{-2} – коэффициенты уравнения Темкина-Шварцмана [18].

Точный расчет ΔH^0_T, ΔS^0_T и особенно ΔG^0_T очень важен, так как он позволяет не только определить тепловой эффект и направление химической реакции при заданной температуре, но и количественно определить стандартную константу равновесия химической реакции K^0, а по ней – выход продуктов.

Уравнение изотермы химической реакции: $\Delta G^0_T = -RT\ln K^0$.

В том случае, когда справочники не дают сведений о температурной зависимости теплоемкости, величину ΔG^0_T можно приблизительно оценить по следующим правилам:

1) **Если тепловой эффект реакции отрицателен** (реакция эндотермична) **A + B = C + D – Q, а ΔS º** несколько больше нуля **(ΔS > 0)**, то можно ожидать, что повышение температуры будет благоприятно для возможного изменения знака **ΔGº,** так как энтропийная составляющая **(TΔS)** в уравнении: **ΔG = ΔH - T ΔS** будет существенно возрастать, в то время как **ΔHº и ΔSº** могут меняться и притом незначительно. Создание таких условий иногда приводит даже к перемене знака **ΔGº** или к уменьшению **ΔGº** до такой величины, при которой уже возможно осуществление процесса.

Следует иметь в виду, что существенное повышение температуры может привести к термическому распаду исходных веществ и в этом случае синтез невозможен.

2) **Если реакция экзотермична**, но процесс самопроизвольно не осуществляется, то это значит, что **ΔSº < 0** и по абсолютной величине **TΔSº > ΔHº.** Поэтому повышение температуры (если в первом приближении пренебречь влиянием температуры на **ΔHº и ΔSº**) приведёт к еще большему отрицательному значению энтропийной составляющей и увеличению положительного значения **ΔGº.**

Однако далеко не всегда изменением энтропии реакции, даже в грубом приближении можно пренебречь.

Действительно, если реакция должна протекать в конденсированной фазе, то температурное изменение энтропии близко к нулю, и таким изменением можно пренебречь. Поэтому в указанных системах ($\Delta H^o < 0$, $\Delta S^o \leq 0$ и $\Delta H^o < T\Delta S^o$) повышение температуры вряд ли даст желаемый результат.

Другая картина наблюдается, если в результате реакции при повышении температуры возможно образование продуктов реакции (или части их) в газообразном состоянии.

При этом появление газообразных продуктов резко увеличивает энтропию конечных продуктов, что в свою очередь может привести к изменению знака ΔS^o и к снятию термодинамическо-

го запрета. Примером роли энтропийного фактора является разложение химических соединений, хотя процессы их эндотермичны $\Delta H^o > 0$.

1) Используя данные таблиц, можно рассчитать стандартную энергию Гиббса реакции, например:

$Na_2O_{(к)} + H_2O_{(ж)} = 2NaOH_{(к)}$ при Т = 298,16 К

Самопроизвольно → для 1 моль Na_2O

$\Delta G^o_{298} = 2\Delta G^o_{298}\, NaOH_{(к)} - (\Delta G^o_{298} Na_2O_{(k)} + \Delta G^o_{298} H_2O_{(ж)}) = 2\cdot (-380,45) + 377,38 + 237,40 = -146,12$ кДж/моль

$\Delta_{Na_2O_к} = -77,38$	$\Delta_{H_2O_ж} = -37,2$

Можно рассчитать стандартный тепловой эффект реакции:

$\frac{1}{2}Na_2O_{(к)} + \frac{1}{2}H_2O_{(ж)} = NaOH_{(k)}$ по таблице находим стандартные энтальпии образования на основании закона Гесса:

$\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{298} NaOH_{(k)} - (\frac{1}{2}\Delta H^o_{298} Na_2O_{(к)} + \frac{1}{2}\ \Delta H^o_{298} H_2O) =$

$= -426,6 + 215,3 + + 142,92$ Q =68,38 кДж/моль

Факторы, определяющие скорость химической реакции в ходе синтеза неорганических соединений в различных фазах. Кинетика химических реакций в значительной степени зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ. Применительно к неорганическому синтезу реакции протекающие в газовой, жидкой, твердой фазах и на границе раздела фаз имеют ряд особенностей, которые необходимо учитывать.

1.3. Синтез неорганических соединений в газовой фазе [1, 2, 5–7]

В основе учения о скорости химических реакций в газовой фазе лежит теория активных столкновений. Суть теории для бимолекулярных реакций достаточно проста: реакции осуществляются при «столкновении», т. е. достаточно тесном сближении реагирующих частиц. Отсюда скорость реакции должна быть пропорциональна числу столкновений молекул, находящихся в определенном объёме, за одинаковое время. Однако далеко не каждое столкновение приводит к химической реакции. Можно указать несколько **причин уменьшения** числа эффективных столкновений:

1) **Отсутствие подходящей ориентации молекул** в момент столкновения. Более или менее сложные молекулы могут прореагировать, если в момент столкновения они ориентированы в пространстве таким образом, что образуют конфигурацию, наиболее подходящую для разрыва старых связей и возникновения новых.

2) **Недостаточная стабилизация молекулы.** Бимолекулярная ассоциация атомов при «столкновении» приводит к образованию колебательно – возбуждённой молекулы, причём энергия возбуждения часто превышает энергию разрыва связи и поэтому появившаяся квазимолекула существует очень малый промежуток времени ($\sim 10^{-14}$сек). Отсюда возникает необходимость передачи энергии. Как правило, стабилизация происходит путем отдачи энергии третьему телу. Под третьим телом обычно понимают молекулы постороннего вещества, т.е. не участвующего в химической реакции (им могут быть молекулы газа – наполнителя, различные примеси, частицы входящие в материал стенок реакционного сосуда и т. д.).

3) **Энергия активации.** Наиболее важной причиной уменьшения числа эффективных столкновений является соблюдение энергетического условия: эффективное столкновение – это в первую очередь столкновение, происходящее с достаточной энергией. Сталкивающиеся молекулы должны быть деформированы так, чтобы соответствующие атомы могли сблизиться и образуя новые связи, дать продукты реакции или промежуточный комплекс, из которого достаточно легко получаются конечные продукты. Для такой деформации необходимы затраты значительной энергии, носящей название **энергии активации.**

Энергию активации с точки зрения теории столкновений можно определить как необходимую минимальную энергию, которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы прореагировать.

В простейшем случае для бимолекулярных реакций константа скорости равна:

$k = Z_0 \cdot e^{-E/RT}$ [3],

где $\mathbf{Z_0}$ **–** число столкновений при концентрации молекул, равных единице;

E – истинная энергия активации, она зависит от температуры.

Обычно при умеренных температурах **E** – истинная энергия активации мало отличается от $\mathbf{E_A}$ – энергии активации Аррениуса, т.к. $\mathbf{E = E_A - ½RT}$.

Для большинства реакций значение $\mathbf{Z_0 \approx 2{,}8 \cdot 10^{14} см^3/моль{\cdot}с.}$

В случае «быстрых реакций» $\mathbf{(Z_0 > 2{,}8 \cdot 10^{14})}$ это объясняется участием в процессе активации не только поступательного, но и других видов движения (в первую очередь колебательного). «Медленные» реакции $\mathbf{(Z_0 < 2{,}8 \cdot 10^{14})}$ вызываются различными затруднениями.

Наряду с реакциями такого вида известна большая группа реакций, не подчиняющихся существующим кинетическим теориям.

Теория активных столкновений, как и теория активного комплекса, исходит:

1) из представлений об элементарном акте реакции;

2) из попытки статистическими методами вычислить макроскопическую скорость реакции, слагающуюся из многочисленных элементарных актов.

В случае, если элементарные акты реакции не являются независимыми один от другого, т.е. возможны взаимодействия между частицами, входящими в различные элементарные акты, скорость реакции уже не может быть определена простым суммированием элементарных актов. Это так называемые сопряженные и в первую очередь цепные реакции. К ним относятся:

– реакции горения и медленного окисления в газовой фазе:

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$

$2CO + O_2 \xrightarrow{t} 2CO_2$

$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{t^0} CO_2 + 2H_2O$

– фотохимические реакции, т.е. реакции инициированные квантами света:

$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$

$H_2 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2HBr$

– цепные ядерные реакции.

Большинству сопряженных реакций свойственны некоторые общие особенности, отличающие их от других. К таким особенностям относится **большая чувствительность скорости этих реакций к примесям, которые могут, как инициировать и ускорять реакции, так и тормозить их.**

Например:

– смеси водорода или угарного газа с кислородом, если смешанные газы тщательно высушены, то они реагируют с трудом. Присутствие паров воды даже в незначительном количестве ($\sim 1{,}0 \cdot 10^{-3}$Па) достаточно, чтобы реакция протекала быстро;

– водород и хлор не реагируют друг с другом в темноте при комнатной температуре, но реагируют быстро при тех же условиях с введением незначительных количеств паров натрия;

– при фотохимическом инициировании реакции хлора с водородом наблюдается резкое торможение малыми добавками кислорода, так 1% кислорода уменьшает скорость образования хлороводорода примерно в 1000 раз.

На скорость многих газовых реакций оказывает влияние наличие твёрдых поверхностей. Чаще всего наблюдается замедление реакции стенками реакционных сосудов. В этом случае говорят о влиянии на скорость реакции отношения поверхности сосуда S к его объему V. Обычно данные реакции замедляются при увеличении S/V.

Кроме того, при реакциях окисления в газовой фазе быстрая реакция – самопроизвольное воспламенение – осуществляется во многих случаях только в определённых пределах давления и температуры. Характерно также, что в области самовоспламенения быстрая реакция начинается обычно не сразу, а по истечению некоторого времени, называемого периодом индукции, продолжительность которого определяется природой реагирующих частиц. Объяснение всех перечисленных особенностей дает теория цепных реакций (реакции с неразветвлёнными и разветвлёнными цепями).

Следует заметить, что когда протекает цепная реакция, то в системе развиваются цепи самой различной длины. Однако экспериментально определяется средняя длина цепи, характеризующая реакцию при данных условиях.

При этом следует отметить, что длина цепи существенно зависит от присутствия примесей. Зависимость длины цепи от присутствия примесей можно рассмотреть на примере добавки паров натрия в смесь водорода и хлора. Такая примесь дает колоссальный эффект, так как каждый атом примеси, вступивший в реакцию, вызовет появление десятков тысяч активных атомов хлора и водорода.

Так же велико действие и тормозящих добавок (ингибиторов). Однако частица ингибитора, например кислорода, при взаимодействии водорода с хлором, захватив активный атом водорода и образовав малоактивный радикал $\mathbf{HO_2^*}$ по реакции $\mathbf{H^\circ + O_2 + M = HO_2^* + M}$ **может оборвать цепь в самом начале и уменьшить тем самым количество продуктов реакции также на десятки тысяч частиц.**

Данные явления могут наблюдаться и при увеличении отношения **поверхности сосуда S к его объёму V, то есть S/V**. Известно, например, что реакция взаимодействия двух атомов водорода идет не бимолекулярно, а совершается в результате тройного соударения или на стенке сосуда. При этом в момент столкновения двух активных атомов водорода на какое-то мгновение образуется возбужденная молекула водорода, причем энергия возбуждения такова, что молекула снова может распасться на атомы (энергия возбуждения больше энергии связи в образующейся молекуле). Такие столкновения достаточно часты и не приводят, как правило, к образованию устойчивой молекулы. Другая картина наблюдается в случае тройного столкновения (с посторонней молекулой или стенкой сосуда). Если столкновение двух активных атомов водорода произошло на стенке сосуда, то избыточная энергия передается частицам материала стенки сосуда, в результате чего образуется молекула водорода в обычном, невозбужденном состоянии. Поэтому диффузия активных частиц к стенке сосуда с последующим их столкновением на стенке сосуда приводит к обрыву цепи в соответствии с реакцией:

$H + H + S = H_2 + S$.

Естественно, что чем меньше давление реагирующих газов, тем меньше число столкновений в объёме и тем легче активной частице продифундировать к стенке сосуда. Увеличение давле-

ния реагирующих газов резко уменьшает гибель активных частиц на стенках сосуда, однако вызывает возрастание числа тройных соударений в системе, также приводящих к гибели активных частиц и обрыву цепи. Поэтому **на практике, когда в высоком давлении нет крайней необходимости, удобнее работать при умеренных давлениях,** выбирая условия такими, чтобы тройные соударения не играли существенной роли.

В качестве примера разветвленной реакции можно привести реакцию окисления водорода кислородом, включающую процессы зарождения цепей с образованием активных частиц, процессы продолжения и разветвления цепи, процессы, прекращающие реакции, вызывающие обрыв цепи. Вместо одной вступающей в реакцию активной частицы появляются две – одна из них может продолжать цепь, другая – начать новую. Это и есть разветвленные цепи.

К цепным реакциям относится подавляющее большинство неорганических фотохимических реакций, например, синтез хлороводорода из хлора и водорода.

Квантовый выход реакции, который определяется отношением числа прореагировавших молекул к числу поглощённых квантов зависит от условий синтеза: от концентрации или давления паров реагирующих веществ, а также инертных добавок, от длины волны света, температуры, размеров сосуда и материалов его стенки, то есть от многих факторов.

1. $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl + Cl^*$
2. $Cl^* + H_2 = HCl + H^*$
3. $H^* + Cl_2 = HCl + Cl^*$
4. $H + O_2 = HO_2$
5. $Cl + O_2 = ClO_2$
6. $Cl + H = HCl$

Поэтому прежде чем приступать к синтезу, необходимо твёрдо представлять себе основные теоретические положения, касающиеся цепных реакций в газовой фазе.

Особое место среди синтезов в газовой фазе занимают реакции в электрических разрядах. Законы химической кинетики для этого случая дополняются следующим основным положением:

скорость химической реакции в данном виде электрического разряда пропорциональна мощности разряда.

Электрические разряды в газах часто являются важным вспомогательным средством в неорганических синтезах. Они, в частности, позволяют получать соединения, которые вследствие высокой эндотермичности их образования получаются другими путями с большим трудом или вообще не могут быть получены. Несмотря на большое разнообразие видов электрических разрядов в газах, можно выделить **три особо важных для синтезов вида: тихий разряд, тлеющий разряд и дуговой разряд.**

Тихий разряд осуществляется при незначительной силе тока и более или менее высоком напряжении при давлении газа в большинстве случаев $101{,}33 * 10^3$ Па, иногда же при пониженном давлении, но не меньшим $6{,}665*10^3$ Па. В качестве источника напряжения применяется обычный переменный ток частотой 50 Гц и напряжением 8000–10000 В.

Тихий разряд нашел широкое применение для получения озона и перекисных соединений. Можно проводить в тихом разряде и другие реакции, но выходы обычно получаются очень малыми.

В случае синтеза озона из смеси кислорода и азота было установлено, что присутствие азота активирует процесс.

1. $O_2 + e^- = 2O + e^-$
2. $O + O_2 = O_3$
3. $O_3 = O_2 + O$
4. $O_3^* + M = O_3 + M$
5. $O_3 + O = O_2 + O_2$
6. $O_3 + e^- = O_2 + O + e^-$

С возрастанием концентрации азота и степень превращения кислорода в озон увеличивается.

7. $N_2 + e^- = N_2^* + e^-$
8. $N_2^* + N_2^* = N_2 + N_2$
9. $N_2^* + O_2 = N_2 + 2O$

Роль молекулы азота проявляется в возбуждении молекулы азота при соударении с электроном (7), возбужденные молекулы азота могут либо потерять энергию возбуждения (8), либо при ударе передать её на колебательное возбуждение молекулы кислорода (9), приводящее к её диссоциации.

Если применить индиферентный разбавитель, например аргон, то установлено, что по мере увеличения концентрации аргона концентрация озона линейно убывает.

Однако при синтезе перекиси водорода в том же тихом разряде каталитическую роль играют уже молекулы аргона (и воды), в то время как молекулы азота являются ингибиторами. Следовательно, в зависимости от природы реагирующих веществ характер поведения примеси может резко измениться.

Тлеющий разряд наиболее часто используется в неорганическом синтезе. Осуществляется он при напряжении переменного тока 10000–15000 В, силе тока 100–400 мА и давлении газа 1,30–1330 Па. При наложении напряжения за счёт ударной ионизации в области катода образуются свободные электроны, которые в основном и обеспечивают электропроводность. Этим методом можно получать атомарные кислород, азот и водород, радикалы OH^*, NH^*, и молекулы NH_3. Получение таких активных частиц, очевидно, будет способствовать и протеканию реакций с образованием соответствующих оксидов, нитридов, гидридов, имидов и т.д. В частности в результате действия тлеющего разряда на смесь какого-либо газа с кислородом удалось получить ряд новых соединений: $(S_2O_7)_x$, , BrO_2, BrO_3, F_2O_2 и др. С очень хорошим выходом из H_2 и , BBr_3 получаются бороводороды. Разряд в смеси $Al(CH_3)_3$ и H_2 приводит к образованию соединения $Al_2\ H_2\ (CH_3)_4$ из которого можно получить $(AlH_3)_x$ и т. д.

Дуговой разряд применяется в основном для создания высоких температур, способствующих получению таких химических продуктов, синтез которых весьма сложно провести при обычных условиях. В качестве примера можно рассмотреть синтез оксида азота (II) из воздуха. Изобарно-изотермический потенциал оксида азота при 298 К (ΔG^o_{298}) составляет + 86,7 кдж/моль, из чего следует, что при обычных температурах соединение не может быть получено взаимодействием азота и кислорода. Однако при 2400 ^{o}К за счет возрастания энтропии азот соединяется с кислородом с достаточной скоростью и образуется более 2% оксида азота от количеств смеси, с которой он находится в равновесии.

При проведении синтеза нужно учитывать, что медленное охлаждение смеси до обычной температуры приведёт к разру-

шению оксида азота на исходные компоненты. Однако это соединение можно «заморозить» путем быстрого охлаждения смеси до температуры ниже 1750 °К. После такого быстрого охлаждения оксид азота уже не будет разлагаться при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры. Таким же путём можно получить озон и дициан.

Таким образом, для реакций неорганического синтеза в создании высоких температур заложена возможность получения многих соединений с интересными свойствами. В особенности это касается реакций взаимодействия твёрдых тугоплавких веществ с газами. При соответствующих температурах молекулы многих твёрдых веществ переходят в газовую фазу, не претерпевая химической диссоциации. Так, если нагреть NaCl до должной температуры, то газ, находящийся в равновесии с расплавом, будет содержать наряду с простыми молекулами NaCl также и молекулы Na_2Cl_2. Возникают и необычные соединения, неизвестные при комнатной температуре, например Na_3Cl и $NaCl_2$.

Гетерогенные каталитические реакции. Многие реакции в газовой фазе проводятся в присутствии веществ, способных уменьшить энергию активации и тем самым увеличивать скорость реакции. Формально действие катализатора можно представить как снижение энергии активации реакции **E** на величину **ΔE**.

Рассматривая катализ, наряду с энергией активации необходимо учитывать и изменение энтропии активации **ΔS.**

Характерно следующее: энтропийный и энергетический факторы обычно действуют в противоположных направлениях, т. е. условию **ΔH > 0** соответствует **ΔS > 0.**

Энергия активации практически не зависит от температуры, условие **ΔS < ΔH/T** выполняется только при возможно более низких температурах, а отсюда следует, что **наиболее активные катализаторы являются и самыми низкотемпературными.**

Для синтеза в газовой фазе наиболее характерно применение катализаторов, действие которых основано на механизме так называемого электронного катализа (иногда его называют окислительно-восстановительным катализом или катализом с электронными переходами).

Электронный катализ осуществляется на чистых металлах, полупроводниках, соединениях элементов переменной валентности.

Каталитическую активность электронных катализаторов можно связать с окислительным потенциалом каталитического катиона d–элемента, зная окислительный потенциал данного катиона, используемого в качестве катализатора, можно оценить и его каталитическую активность.

($\lg K_i = A - \lg П_i$)

K_i – константа скорости элементарного акта реакции на катализаторе i (мера каталитической активности);

A – константа, постоянная для данной реакции;

$П_i$ – окислительный потенциал катиона d–элемента i–го катализатора.

В практике синтеза редко используются катализаторы, которые можно было бы считать химически чистыми веществами.

Поэтому важную роль приобретает химическая природа добавок, их влияние на свойства катализатора. Различают:

1) **промоторы** или **модификаторы** – добавки увеличивающие активность и избирательные действия катализатора;

2) **носители** или **инертные добавки** – вещества, воздействующие на структуру и физические свойства катализатора, например, увеличивающие пористость, механическую прочность, термическую устойчивость катализаторов.

В настоящее время наиболее часто применяются твёрдые пористые катализаторы. Каталитическая реакция на твёрдом пористом катализаторе является многостадийным процессом и включает в себя следующие стадии:

– диффузию исходных веществ из толщи потока через пограничный слой к внешней поверхности катализатора;

– диффузию исходных веществ внутрь сквозь поры катализатора;

– адсорбцию реагентов на поверхности катализатора;

– собственно химическую адсорбцию;

– десорбцию продуктов реакции;

– диффузию продуктов реакции сквозь поры к внешней поверхности катализатора;

– диффузию продуктов реакции от внешней поверхности катализатора в толщу потока.

При наличии параллельных или последовательных реакций число стадий может быть большим. Каждая стадия процесса осуществляется с определенной скоростью.

Катализаторы, как и большинство химических соединений, могут подвергаться в ходе их эксплуатации воздействию посторонних примесей и температурных условий. На эффективность работы катализаторов влияют: отравление, старение и вынос катализатора.

Отравление катализатора – это уменьшение каталитической активности при воздействии примесей, содержащихся в сырье или образующихся на поверхности катализатора (часто ядами катализаторов являются карбонилы металлов, сероводород, фосфин, арсин и др). Чем активнее катализатор, тем легче он отравляется, поэтому чаще используют катализаторы со средней активностью, но более устойчивые к отравлению. В частности, в синтезе аммиака до сих пор основными являются железные катализаторы, а в производстве серной кислоты – ванадиевые, хотя эти катализаторы в указанных процессах далеко не самые активные.

Старение катализаторов – проявляется в уменьшении их активности вследствие изменения удельной поверхности, структуры и дисперсности частиц катализатора. Старение катализаторов усиливается при высоких температурах.

Вынос катализатора – это потеря катализатора из реактора вследствие его эрозии или испарения.

Кроме перечисленных условий скорость химической реакции в газовой фазе теснейшим образом связана с другими факторами, в т. ч. с изменением давления и температуры.

1.4. Синтез неорганических соединений в жидкой фазе [2, 8, 12, 13]

Проведение реакций неорганического синтеза в конденсированных фазах накладывает определенные ограничения и вносит дополнения, учёт которых необходим при проведении реакций в жидкой фазе.

В первую очередь на реакциях в жидкой фазе сказывается наличие растворителя. *Природа растворителя может оказывать влияние как на скорость, так и на механизм реакций.* Иногда растворитель изменяет скорость процесса без изменения его механизма. Гораздо реже встречаются случаи, когда растворитель влияет на механизм, а скорость остается неизменной. Изменение скорости реакции без изменения механизма процесса можно ожидать вследствие ослабления или усиления взаимодействий между реагирующими частицами. Такое явление иллюстрируется влиянием диэлектрической проницаемости среды на электростатические силы действующие между частицами. От вязкости растворителя зависит скорость диффузии и, следовательно, частота соударений реагирующих частиц, что может вызвать изменение скорости реакций, лимитируемых диффузией. В некоторых случаях на скорость реакции влияет сольватация, нуклеофильность, электрофильность, когезия, способность образовывать водородные связи и другие свойства растворителя.

Разрушение структуры растворителя вызывает уменьшение эффекта растворителя (в частности уменьшение диэлектрической проницаемости и как результат этого ускорение реакции).

Поэтому при проведении синтеза необходимо учитывать диэлектрическую постоянную растворителей. В растворителях с малой диэлектрической проницаемостью солевой эффект и относительная сольватация обычно не играют никакой роли. Для широко используемых в практике синтеза растворителей диэлектрическая постоянная равна:

Воздух – 1	Муравьиная кислота – 62
Бензол – 2,3	Вода – 81
Спирт – 25	Синильная кислота – 96

На скорость химических реакций в неорганическом синтезе влияют ряд факторов, обусловленных наличием растворителя (вязкость, сольватация и ионизация растворителем, сольволиз, солевые эффекты и др.).

Вязкость. Скорость любого процесса, лимитируемого диффузией реагирующих частиц, должна зависеть от вязкости среды. Для таких процессов характерны относительно небольшие энергии активации. В неорганическом синтезе количество реак-

ций, скорость которых определяется в основном скоростью диффузии немного. К ним относятся мономолекулярные реакции термического или фотохимического расщепления. Во всех других случаях можно использовать перемешивание и избежать сильной зависимости скорости реакции от вязкости. Однако вязкость раствора часто является причиной затруднений при кристаллизации синтезированного продукта из раствора.

Встречаются случаи, когда перемешивание, внесение затравки (при образовании пересыщенного раствора) не ускоряют процесс кристаллизации и полученное вещество остается в растворе. В подобной ситуации используют другой растворитель. Разбавитель должен полностью смешиваться с раствором, не проявлять высокую вязкость и одновременно уменьшать растворимость синтезированного продукта. Кристаллизация при этом обеспечивается активно. Например, кристаллизация нитрата бериллия из его водного раствора (образующийся после выпаривания вязкий раствор обрабатывают конц. азотной кислотой, после чего нитрат бериллия начинает выкристаллизовываться из раствора).

Сольватация и ионизация растворителем. Если выбрать растворители сходные по свойствам и отличающиеся только количественными характеристиками свойств, то принципиального отличия в механизме сольватационных и ионизационных эффектов не будет проявляться. Часто под растворителем понимают не чистое вещество, в котором были первоначально растворены реагенты, а среду, в которой протекает реакция, она может быть щелочной или кислой, при этом ионы OH^- или H^+ могут оказывать каталитическое действие на скорость осуществляемой реакции синтеза. Знание свойств и природы растворителя может оказать существенную помощь в рациональном выборе метода синтеза соединений с желаемыми свойствами. Широко используемые растворители вода, аммиак, гидразин являются очень хорошими растворителями для неорганических соединений и образуют с ними сольваты.

Сольволиз. Существует целый ряд растворителей, обладающих способностью не только сольватировать реагенты, но и вступать во взаимодействие с ними по механизму, аналогичному

гидролизу в водных растворах. К ним относятся вода, аммиак, спирты, гидразин, гидроксиламин и др. Переход от воды в качестве растворителя к смеси состава 25% метанола и 75% воды приводит к изменению скорости, механизма и термодинамических величин для реакции при проведении синтеза.

Частным случаем влияния сложного растворителя на кинетику реакций неорганического синтеза является **солевой эффект** и связанная с ним **относительная сольватация**. Введение в растворитель какой-либо соли, т.е. создание сложного растворителя, всегда влечет за собой увеличение ионной силы раствора. При увеличении концентрации соли наблюдается, как правило, некоторое уменьшение энергии активации. Уменьшение энергии активации объясняют обычно влиянием катиона соли на электронную поляризацию аниона при образовании ионной пары или изменением состояния активированного комплекса при сближении его с катионом. Необходимым условием для этого должно быть расположение иона с зарядом противоположного знака на определенном расстоянии от реагирующего иона или активированного комплекса.

Известно, что многие соли калия разрушают собственно тетраэдрическую структуру воды. Разрушение данной структуры воды приводит к появлению структуры плотноупакованной, при которой часть молекул воды оказывается в «свободном» состоянии. При этом введение в систему с разрушенной структурой воды реагентов ионного типа неминуемо приведет к установлению равновесия: $H_2O_{\text{тетраэдр.стр.}} = H_2O_{\text{плотноупак. стр.}} = H_2O_{\text{в поле иона}}$

Существующий в растворе равновесный обмен между молекулами воды в разных состояниях (вода в тетраэдрической структуре, вода в плотноупакованной структуре, вода в поле иона) приведёт к замене первоначально находящихся в поле иона молекул воды «свободными» молекулами воды, обладающими большими энергиями, следовательно, менее прочно связывающимися с реагирующим ионом.

По мере увеличения концентрации фоновой соли, разрушающей структуру воды, концентрация воды в плотноупакованной структуре будет возрастать, что должно приводить к ослаблению связи реагирующий ион – молекула воды, так как в равно-

весии с молекулами воды в поле иона будут находиться более энергичные по сравнению с чистой водой молекулы «свободной» воды. Ослабление связи реагирующий ион-растворитель усилит конкурентную способность реагирующих частиц входить в непосредственный контакт и вступать во взаимодействие. Другими словами, разрушение структуры растворителя вызывает уменьшение эффекта растворителя (в частности, и уменьшение диэлектрической проницаемости) и как результат этого ускорение реакции. Отсюда следует, что при проведении синтезов в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью солевой эффект и относительная сольватация вряд ли будут играть какую-либо роль.

Водносолевые системы в синтезе неорганических соединений

Для синтеза сложных соединений полезно использовать диаграммы состояния двойных и тройных водносолевых систем, которые получили название диаграмм растворимости при определенной температуре или изотерм растворимости. Однако таких систем изучено крайне мало. Умение прочитать изотерму растворимости, получить из неё сведения о возможности или невозможности проведения синтеза какого-либо вещества при взаимодействии двух компонентов в среде растворителя требует знания основных видов изотерм растворимости.

Политермы растворимости

Диаграмма состояния бинарных водно-солевых систем представляет существенный интерес для синтеза кристаллогидратов определенного состава.

Зная диаграмму состояния можно задать такой состав и выбрать такую температуру кристаллизации, которые бы обеспечили получение нужного кристаллогидрата (рис. 1).

Используя диаграмму состояния системы SO3 – H2O можно определить при каких соотношениях воды и триоксида серы и при какой температуре в данной системе образуются кристаллогидраты.

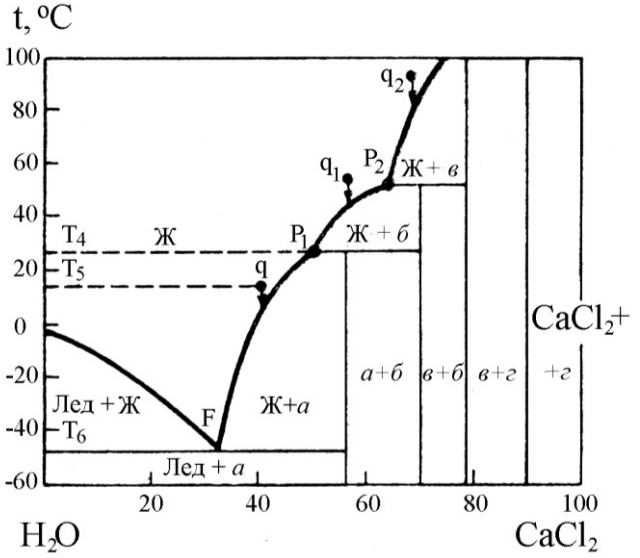


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $CaCl_2 – H_2O$
Политерма растворимости $CaCl_2 – H_2O$.

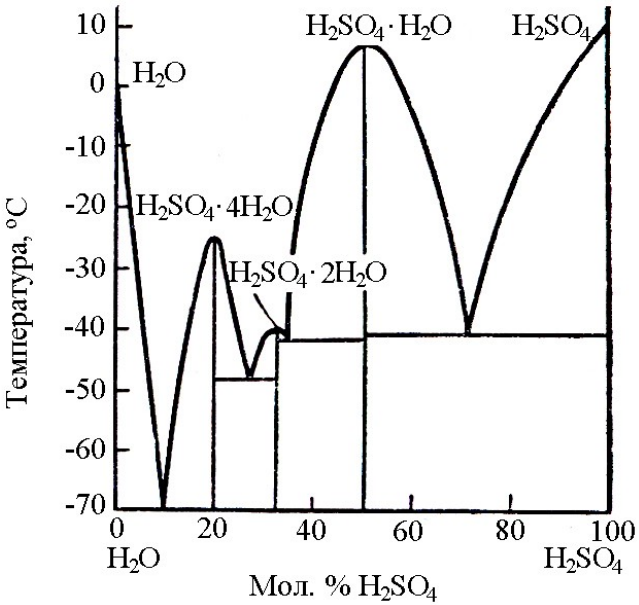


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $H_2O – H_2SO_4$

Тройные водно-солевые системы [2, 8]

Для синтеза более сложных соединений в состав, которых могут входить три, четыре и более соединений можно использовать тройные, четверные и более сложные системы.

Диаграммы состояния таких систем, получили название диаграмм растворимости при определённой температуре, или изотерм растворимости. Умение прочитать изотерму растворимости, получить из нее сведения о возможности или невозможности проведения синтеза какого-либо вещества при взаимодействии двух компонентов в среде растворителя требует знания основных видов изотерм растворимости.

Виды изотерм растворимости тройных систем не представляющие интереса для неорганического синтеза – это системы простого эвтонического типа (рис. 3). В эвтонической точке суммарная концентрация двух солей в воде при данной температуре максимальна, точка отвечает равновесию трех фаз: двух кристаллических (исходные соли) и жидкой, раствора данных солей. В эвтонической точке в твёрдую фазу выделяется механическая смесь кристаллов исходных соединений. Состав насыщенного раствора останется неизменным до полного удаления воды.

Изотермы растворимости систем могут свидетельствовать об образовании инконгруэнтных соединений. При данной температуре образующееся соединение в насыщенном растворе таких систем устойчиво, но при выделении его из раствора и раство-

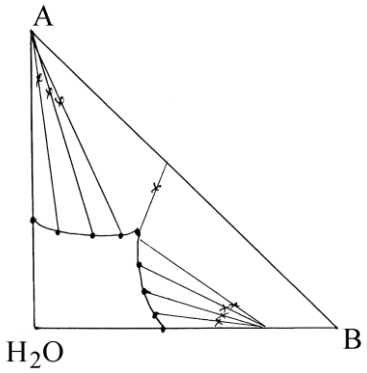


Рис. 3. Диаграмма растворимости тройной системы простого эвтонического типа

рении в чистом растворителе разлагается, т.е. неустойчиво (рис. 4). Поэтому перекристаллизовывать из воды инконгруэнтно растворимые соединения нельзя, так как при перекристаллизации образуется механическая смесь кристаллов двух веществ.

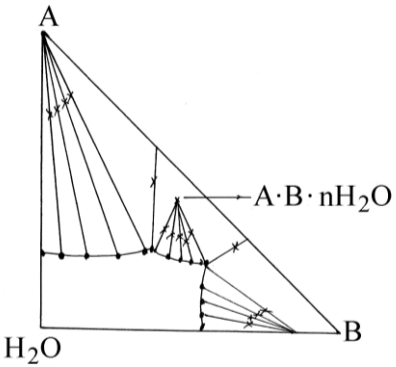


Рис. 4. Изотерма растворимости системы с образованием инконгруэнтного соединения

Ценными для синтеза являются тройные системы с образованием одного, двух, трех, и т.д. соединений. Диаграммы состояния систем, в которых происходит образование соединений, не разлагающихся при растворении в воде, имеют вид, представленный на рис. 5 и 6. Соединения, не разлагающиеся при растворении в воде, называются конгруэнтно растворимые.

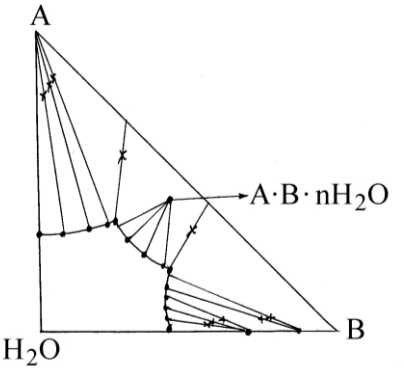


Рис. 5. Диаграмма растворимости тройной системы с образованием конгруэнтно растворимого кристаллогидрата

Если в качестве одного из компонентов тройной системы выступает вещество, смешивающееся с водой во всех соотношениях, то в таких системах, как правило, наблюдается обезвоживание другого компонента системы (например, кристаллогидрата соли), рис. 5.

Если две соли в водном растворе при данной температуре образуют непрерывный ряд твердых растворов (рис. 7), то диаграмма состояния такой системы будет иметь одну кривую растворимости твёрдого раствора с веером равномерно расходя-

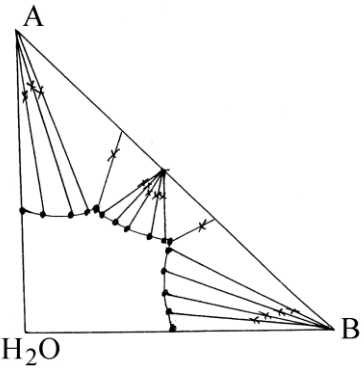


Рис. 6. Диограмма растворимости тройной системы с образованием безводного конгруэнтно растворимого соединения

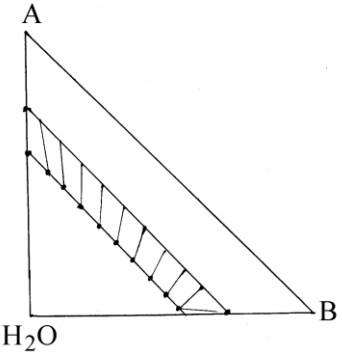


Рис. 7. Изотерма растворимости тройной системы с образованием непрерывного ряда твёрдых растворов

щихся лучей Скрейнемакерса. При добавлении к насыщенному раствору одной соли небольшого количества другой соли из раствора выделится небольшое количество твёрдого раствора двух солей с небольшим содержанием добавленной соли. Изменение состава твёрдого раствора происходит от менее растворимой соли к более растворимой.

Обезвоживание не будет, если вещество из водного раствора кристаллизуется безводным (рис. 6).

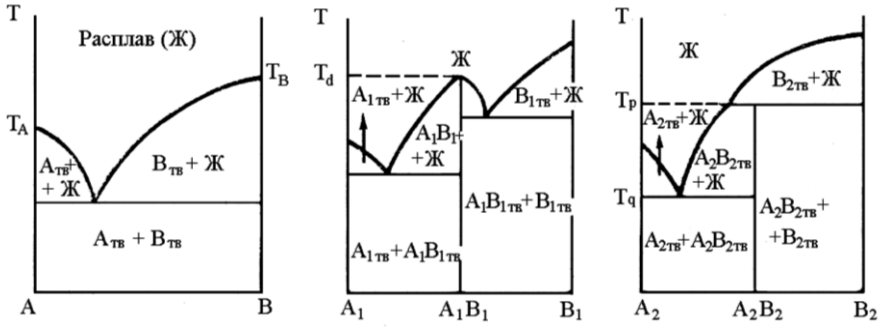
Вместо компонентов А и В, в данных тройных системах, могут быть две соли, соль и кислота, соль и любое другое органическое соединение. Если вместо воды взять другой растворитель, а соли заменить другими веществами, общие закономерности останутся такими же, изменятся только количественные характеристики, зависящие от природы растворённых веществ и растворителя.

1.5. Синтез из расплавов [2, 12, 13]

В отличие от синтеза в растворах синтез в расплавах не требует применения растворителя, и, следовательно, эффекты растворителя можно не учитывать. Однако жидкое состояние попрежнему остается, и реакции в расплаве, принимая во внимание и наличие высоких температур, интерпретируются и предсказываются значительно труднее, нежели в газовой фазе.

Для того чтобы грамотно провести синтез и выкристаллизовать из расплава нужное соединение, необходимо предварительно ознакомиться с диаграммами состояния соответствующих систем, так как в данных системах возможно образование твёрдых растворов на основе различных соединений, возможно отсутствие взаимодействия между выбранными компонентами с образованием твёрдых соединений. Анализируя зависимость расположения линий ликвидуса от состава и температуры, можно сделать заключения о характере взаимодействия компонентов в бинарном расплаве и возможности кристаллизации получающихся соединений.

На рис. 8–9 представлены основные типы диаграмм состояния бинарных систем.



а *б* *в*

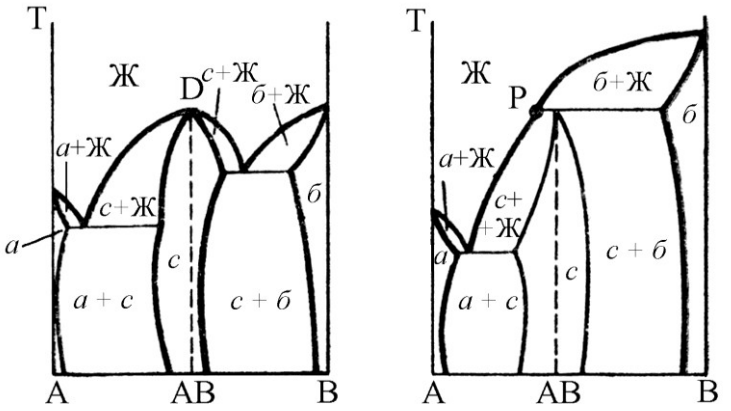
Рис. 8. Диаграммы плавкости бинарных систем с полной смешиваемостью компонентов в твёрдой фазе: *а* – система без образования соединений между компонентами; *б* – система с образованием конгруэнтно плавящегося соединения; *в* – система с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения

Пример бинарной системы на рис. 8 *а* относится к системам простого эвтонического типа и соединений в твердой фазе не образуется. Это не значит, что между ними в принципе невозможно образование соединения. Оно невозможно только в данном интервале температур.

На рис. 8 *б* представлена диаграмма бинарной системы, в которой образуется конгруэнтно плавящееся соединение состава A_1B_1, его можно выделить при приготовлении смеси A_1+B_1 в составе 1:1 расплавить и провести кристаллизацию. Если образуется несколько соединений, то каждое можно получить приготовлением смеси.

Расплав в бинарной системе (рис. 8 *в*) сосуществует с инконгруэнтно плавящимся соединением. Прямой кристаллизацией получить данное соединение невозможно, кристаллизация смеси 1:1 приведет к кристаллизации чистого компонента B_2. Для кристаллизации соединения состава A_2B_2 необходимо приготовить нужную стехиометрическую смесь и проводить реакцию в интервале температур $T_p = T_g$.

В бинарной системе (рис. 9) образуются твёрдые растворы на основе как исходных компонентов, так и образующегося соединения. Наличие диаграмм состояния систем, относящихся к



а *б*

Рис. 9. Диаграммы плавкости бинарных систем с образованием твёрдых растворов на основе исходных компонентов и образующегося соединения

данному классу свидетельствует о том, что чистого соединения AB или A_1B_1 из расплава выкристаллизовать практически невозможно, т.к. все поля кристаллизации твёрдых фаз соответствуют кристаллизации твёрдых растворов на основе исходных веществ, либо на основе образовавшегося соединения.

Образование небольших областей твёрдых растворов на основе исходных веществ (области *а* и *б*) практически не имеет значения, но появление областей твёрдых растворов на основе нового соединения (область *с*) создает неустранимые (при данных условиях препятствия для проведения синтеза).

1.6. Синтез неорганических соединений в твёрдой фазе [2]

Синтез неорганических соединений через соприкосновение двух (или более) твёрдых фаз обладает одной существенной особенностью по сравнению с реакциями, протекающими в газовой и жидкой фазах.

В системах данного вида скорость процесса зависит не только от скорости химической реакции, но и от скорости поступления компонентов к зоне реакции, т. е. от скорости диффузии.

Диффузия в данных процессах происходит через возникающий и увеличивающийся по мере прохождения реакции слой продукта взаимодействия. В таком случае реакция между веществами А и В, представленная на рис. 10 при нагревании, проходит в три стадии.

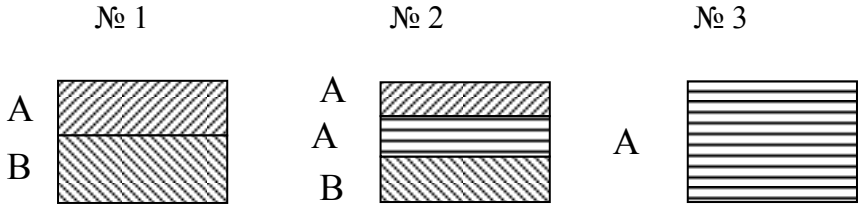


Рис. 10. Схема прохождения химической реакции при нагревании в твёрдой фазе

В начале процесса реакция протекает на поверхности зёрен реагентов (№ 1), продолжение процесса – реакция осуществляется путем переноса вещества, т. е. частицы веществ А и В перемещаются в зоне реакции навстречу друг другу через разделяющую их среду, проходя последовательно участки внешней и внутренней диффузии (№ 2), окончание процесса – образование вещества АВ (№ 3).

Примером реакции с подобным механизмом является взаимодействие оксидов кальция и кремния с образованием в качестве конечного продукта $CaO \cdot SiO_2$. Оксиды брались в эквимолекулярных количествах, реакция проводится при t = 1000–1200 °С. В начале стадии реакции образуется соединение, имеющее наиболее высокую температуру кристаллизации следующего состава:

$2CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot SiO_2$.

При дальнейшем нагревании они вступают в реакцию с оксидом кремния и образуют метасиликат кальция $CaSiO_3$.

Существенное влияние на скорость реакций оказывает состояние исходных веществ. Исследования были проведены при изучении взаимодействия оксидов кальция и железа:

$CaO + Fe_2O_3 = CaFe_2O_4$

Исходный оксид железа (III) получается термическим разложением сульфата и оксалата:

$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_2 + 3/2O_2$

$Fe_2(C_2O_4)_3 = Fe_2O_3 + 3CO_2 + 3CO$

Смесь CaO и Fe_2O_3 нагревают в течение 30 мин. при t = 500–1000 °C, после чего путем химического анализа определяют количество оксида кальция вступившего в реакцию, что и является количественной характеристикой оксида железа (III).

Полученные данные в виде графика представлены на рис. 11:

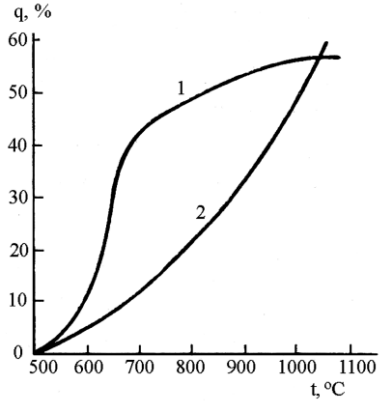


Рис. 11. Зависимость химической активности оксида железа (III) от способа его приготовления.
1 – Fe_2O_3 из $Fe_2(SO_4)_3$; 2 – Fe_2O_3 из $Fe_2(C_2O_4)_3$

Вследствии разупорядоченности в кристаллической решетке оксид железа, полученный из сульфата, более активен, несмотря на большую дисперсность препарата, полученного из оксалата. Максимальное различие активности обоих оксидов достигается при t = 700–900 °C. С ростом температуры в результате вызванной ею самодиффузии кристаллическая решетка Fe_2O_3, становиться упорядоченной и активность оксида понижается. При t ≈ 1000 °C оба оксида обладают уже одинаковой активностью, а при t° выше 1000 °C наблюдается инверсия в ряду активности оксидов.

Вследствие меньшей дисперсности оксида железа, полученного из сульфата, более активным становиться препарат оксида железа (III) полученный из оксалата. Следовательно, при проведении синтеза в твердой фазе необходимо учитывать данные

особенности и обращать особое внимание на процесс диффузии, как условие, играющее значительную роль в оценке скорости химической реакции.

1.7. Синтез соединений при различных фазовых процессах [2, 13, 14]

Кроме случаев синтеза неорганических веществ находящихся в одном и том же агрегатном состоянии – газообразном, твёрдом, жидком, имеется большое число химических реакций, в которых исходные вещества для синтеза нужного соединения находятся в разных агрегатных состояниях. Безусловно, для таких систем все указанные ранее термодинамические соотношения остаются в силе, но кинетические характеристики будут сильно изменяться в зависимости от условий проведения синтеза. Различают три вида таких систем, отличающихся видом гетерогенных равновесий:

– твёрдое тело – газ

– жидкость – газ

– жидкость – твёрдое тело.

Система твёрдое тело – газ:

Кинетика реакций в подобных системах определяется в основном скоростью диффузии газа в зоне реакции. Поэтому в синтезе с участием таких систем особое внимание следует уделять изучению факторов, снимающих в какой-то – то мере ограничения скорости реакции, лимитируемой диффузией. При проведении синтеза соблюдаются практически все условия, способствующие возрастанию скорости диффузии:

– достаточная дисперсность твердого вещества;

– повышение температуры;

– отвод прореагировавших веществ с поверхности твердого тела;

– создание надлежащей пористости и т. д.

Система жидкость – газ:

В неорганическом синтезе системы подобного вида встречаются достаточно часто. В таких системах создаются более бла-

гоприятные условия, нежели в системах **твёрдое тело – газ**. Значительно меньшую роль в таких системах играет диффузия, т. к. в жидкости можно искусственно осуществлять увеличение скорости диффузии, перемешивая жидкость, например, барботированием через нее реагирующего газа. Тогда скорость реакции будет определяться практически только протеканием реакции в кинетической области и, следовательно в основном зависеть от индивидуальных свойств реагирующих веществ. В качестве примера:

– галогенирование оксидов металлов, когда оксид находится в расплавленном состоянии;

– синтез гидридов из расплавленного металла и водорода;

– синтез карбонилов при тех же условиях и др.

В качестве примера можно привести хлорирование оксидов металлов в среде расплавленных солей. Тонко измельченные оксидные материалы помещаются в среду расплавленных солей и с помощью газового потока, барботируемого через расплав, переводятся во взвешенное состояние. При этом в расплаве солей процесс протекает с большей скоростью, полнее и при более низких температурах, нежели в сухой шихте. Участие расплава в переносе исходных веществ и промежуточных продуктов к реакционной поверхности в виде молекулярного раствора или в виде комплексных ионов обеспечивает более благоприятные условия для протекания процесса.

Система жидкость – твёрдое тело:

Все процессы, связанные с растворением вещества при осуществлении синтеза, так или иначе связаны с равновесиями **жидкость – твёрдое тело**.

В случае, если растворение предшествует задуманной химической реакции, на скорости и термодинамике процесса взаимодействия растворенного вещества с растворителем, вряд ли есть необходимость останавливаться, т.к. процесс растворения и химическая реакция могут быть проведены раздельно. Тогда и кинетические параметры, и термодинамические факторы для химической реакции будут определяться характером взаимодействия между растворёнными компонентами жидкой фазы.

Однако, имеет место большое число реакций, протекающих непосредственно на границе раздела твёрдой и жидкой фаз. Так при получении безводных нитратов широко используется взаи-

модействие диоксида азота с твёрдыми металлами, безводными галогенидами, оксидами или карбонилами металлов.

Даже при интенсивном перемешивании нельзя исключить возможность образования на поверхности исходного тела плёнки получаемого продукта. Если продукт реакции образует прочный слой, препятствующий доступу растворителя к поверхности исходного твёрдого вещества, то, очевидно, что скорость реакции будет падать, и реакция может практически прекратиться.

Например, при погружении металлического натрия в N_2O_4 реакция вначале протекает энергично, но как только образовался плотный слой нитрата на поверхности металла, реакция полностью прекращается.

В случае взаимодействия цинка с N_2O_4 реакция идет до конца, т.к. рыхлый слой нитрата не мешает растворителю взаимодействовать с металлом.

Поэтому при проведении синтеза в рассматриваемых условиях необходимо иметь в виду и возможность замедления реакции вследствие образования на поверхности раздела **твёрдое тело – жидкость** слоя продукта реакции, что вызывает необходимость учёта скорости реакции в диффузной области.

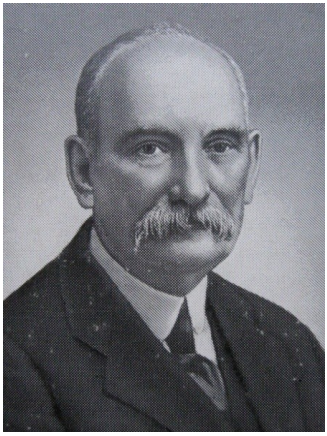
Наряду с этим следует обращать внимание и на воздействие побочных реакций на скорость основной реакции синтеза получаемого продукта.

На скорость химических реакций влияют различные факторы, которые следует учитывать в синтезе это – природа самих веществ; роль фазы, в каких фазах выступают; тип реакции; эндотермические эффекты; катализаторы; температура; давление; свойства растворителя (вязкость, диэлектрическая проницаемость, диффузия) и др.

Большой вклад в развитие методов физико-химического анализа, получение комплексных и интерметаллических соединений, изучение солевых систем внес академик Н. С. Курнаков.

Николай Семенович Курнаков родился 6 декабря 1860 г. в городе Нолинске Вятской губернии (ныне Кировская обл.).

Основные его работы посвящены исследованиям в области металлографии термографического анализа. Н. С. Курнаков положил начало физико-химическому анализу, открывшему



возможности систематического изучения сложных многокомпонентных систем – металлических сплавов. Исследования Н. С. Курнакова позволили создать ряд промышленных методов получения благородных металлов и их соединений.

В 1885 г. Н. С. Курнаков успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему «Испарительные системы соляных варниц». Докторская диссертация Н. С. Курнакова «О сложных металлических основаниях» посвящена изучению комплексных соединений. В 1893 году он успешно защитил докторскую диссертацию, получил ряд новых соединений платины. В 1902 г. он предложил новый метод – измерение «давления истечения» (удельное давление, при котором твердое вещество начинает течь, как жидкость). В 1903 г. ученый создал прибор для термического анализа, автоматически записывающий температурные кривые плавления и затвердения сплавов (пирометр Курнакова). Пирометр Курнакова нашел широкое применение в лабораториях не только самого ученого, но и многих других металловедов.

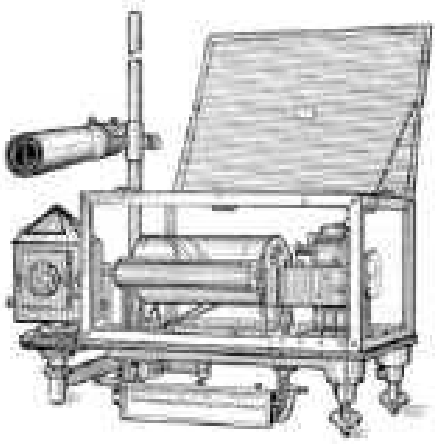


Схема прибора Курнакова

Основные типы соотношений между составом двойных сплавов (состоящих из двух независимых составных частей или компонентов) и их измеримыми свойствами – электрической проводимостью, твердостью, давлением истечения – были установлены в 1906–1912 гг. Курнаковым и его ближайшим учеником и помощником С. Ф. Жемчужным и представлены в виде диаграмм «состав – свойство». Анализ этих диаграмм, проведенный Курнаковым, позволяет установить характер взаимодействия компонентов сплавов, состав и границы существования образуемых ими фаз, не выделяя последних. Таким образом, Н. С. Курнаков создал физико-химический анализ, получивший широкое распространение при исследовании как природных веществ (минеральные и органические соли, руды черных и цветных металлов), так и искусственно полученных сплавов, стекол, жидких растворов.

Впервые термин «физико-химический анализ» появился в 1913 г. в статье Курнакова и Жемчужного «Давление истечения и твердость пластических тел». В ней мы читаем: «Совместной, непрерывной работой теории и эксперимента на наших глазах раскрывается новая пограничная область химического знания, которая имеет целью определение химической природы одно и поликомпонентных систем на основании изучения соотношений между составом и физико-химическими свойствами. Эту область можно назвать физико-химическим анализом».

В настоящее время методы физико-химического анализа широко используются во многих областях химии, в частности, нашли широкое применение в неорганическом синтезе на основе равновесных и неравновесных реакций. Изучив обширный экспериментальный материал, ученый впервые дал точную геометрическую характеристику определяемого при физико-химическом анализе соединения как фазы, обладающей особой («сингулярной») точкой на диаграмме «состав–свойство». Тем самым осуществилось предвидение Д. И. Менделеева о том, что при исследовании растворов и сплавов будет найден путь к разрешению наиболее важных химических вопросов. Курнаков показал отличие соединений постоянного состава («дальтонидов»),

имеющих сингулярную точку на диаграммах «состав-свойство», от соединений переменного состава («бертоллидов»), такой точки не имеющих. Термины «дальтониды» и «бертоллиды» ученый предложил в память о споре, проходившем в начале XIX в. между французскими химиками: К.-Л. Бертолле, считавшим состав соединений переменным, зависящим от условий взаимодействия компонентов, и Ж. Л. Прустом, утверждавшим постоянство состава соединений независимо от способа их получения (это соответствовало также атомистическим представлениям Дж. Дальтона). Курнаков разрешил их спор, показав, что оба химика были правы, а созданное им учение о «дальтонидах» и «бертоллидах» легло в основу всей современной химии твердого и жидкого состояний. За выдающиеся научные заслуги Московский университет присвоил Курнакову в 1909 г. ученую степень доктора химии, а Петербургская академия наук избрала его в 1913 г. действительным членом.

В 1918 г. в Петербурге начал работу Институт физико-химического анализа, основанный по инициативе Н. С. Курнакова. При переезде Академии наук СССР в Москву в 1934 г. этот институт объединили с Лабораторией общей химии АН СССР и Институтом по изучению платины и других благородных металлов в Институт общей и неорганической химии АН СССР, директором которого Николай Семенович был в 1934-1941 гг. С 1944 г. этот институт носит имя Н. С. Курнакова – своего основателя и первого директора.

Особо следует отметить заслуги академика в изучении и освоении богатейшей «природной лаборатории солей» – залива Кара-Богаз-Гол у восточного берега Каспийского моря. Совместно с Жемчужным он детально исследовал (1919) водную систему сульфат магния – хлорид натрия, что способствовало разработке способа выделения глауберовой соли из вод этого залива. Проводя работы по определению растворимости солей в воде, ученый выяснил химизм процессов, протекающих в природных водоемах, установил причины образования соляных озер и пути промышленного использования содержащихся в них солей.

Глава 2. Основные типы химических реакций в неорганическом синтезе

В неорганическом синтезе используются все типы химических реакций: окислительно-восстановительные, реакции двойного обмена, присоединения, разложения (твёрдофазные) и др.

2.1. Реакции окисления-восстановления

При определении методики синтеза важно подобрать имеющийся в лаборатории окислитель или восстановитель:

Важнейшими окислителями являются:

– свободные неметаллы (галогены, кислород, сера), которые в результате реакций превращаются в одноатомные анионы;

– кислородосодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую или высокую степень окисления (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_3^-);

– одноатомные катионы, в которых элементы проявляют свою высшую степень окисления (Ce^{4+}, Fe^{3+}, Ag^+,H^+);

– электрический ток на аноде.

Из восстановителей в синтезе можно использовать:

– свободные неметаллы, а из неметаллов – углерод и водород, кремний, бор;

– многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет низшую или низкую степень окисления (H_2S, NH_3, SO_3^{2-}, NO_2^-, CrO_2^-);

– одноатомные ионы, в которых элементы проявляют низшую или низкую степень окисления (J^-, S^{2-}, Sn^{2+}, Fe^{2+});

– электрический ток на катоде.

Все окислительно-восстановительные реакции делятся на 4 группы:

– реакции межмолекулярного окисления – восстановления,

– реакции внутримолекулярного окисления–восстановления,

– реакции диспропорционирования,

– реакций компропорционирования.

Таблица 1

Значения ΔG°, ΔH° и – TΔS' реакций, представляющих различные типы окисления – восстановления при 298 К (25 °С)

Типы реакций	$\Delta G°_{298кДж}$	$\Delta H°_{298кДж}$	$-T\Delta S°$ кДж
Межатомно-молекулярные:			
$Mg + 1/2O_2 = MgO$	–569,6	–601,8	+32,2
Межмолекулярные:			
$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$	–1356,6	–1530,2	+173,6
Внутримолекулярные			
$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$	–236,2	–44,2	–191,5
$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$	–357,7	–334,3	–23,4
Диспропорционирования			
$4KClO_3 = 2KClO_4 + KCl$	–149,6	–161,4	+11,8
Компропорционирования			
$Cu + CuCl_2 = 2CuCl$	–68,8	–59,0	–9,8

Из данных примеров видно, что отрицательные значения ΔG° и ΔH° межмолекулярных и внутримолекулярных реакций значительно больше, чем ΔG° и ΔH° реакций диспропорционирования и компропорционирования, а это значит, что в неорганическом синтезе легче осуществляемы реакции межмолекулярные и внутримолекулярные.

Энергетические характеристики реакций окисления-восстановления колеблются в очень широких пределах. Многие из реакций образования оксидов, сульфидов и галогенидов, а также реакций окисления углеводородов, соединений водорода имеют чрезвычайно большие тепловые эффекты и очень большие отрицательные значения ΔG^0.

Синтез восстановлением. Этим методом можно получить различные соли и металлы, например: манганат калия, бромид меди (I), йодид аммония, сульфид стронция, медь, сурьму, кадмий, свинец.

Манганат калия получают по реакции:

$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

В колбу насыпают тонко измельченного перманганата калия, приливают сульфита калия или натрия, а затем концентрированного раствора гидроксида калия до перехода окраски в чисто зелёный цвет.

Манганат калия можно получить из перманганата калия и концентрированного раствора гидроксида калия. Стакан, в котором проводится синтез, закрывают часовым стеклом и раствор нагревают до кипения. Кипятят до перехода окраски в чисто зелёный цвет. Затем в стакан добавляют воду до исходного объема раствора и ставят в кристаллизатор со льдом. Выпавшие кристаллы отделяют на стеклянном пористом фильтре, промывают небольшим количеством 1 М раствора гидроксида калия и высушивают в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Получение *бромида меди* (I) проводят в стакане. Смешивают растворы солей сульфата меди и бромида калия, присыпают порошок меди или мелко измельчённые медные стружки и нагревают. Выпадает осадок бромида меди (I), который отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре и промывают водой.

$$\underset{\text{р-р}}{CuSO_4} + \underset{\text{р-р}}{4KBr} + Cu \xrightarrow{t^\circ} 2K[CuBr_2] + K_2SO_4$$

$$2K[CuBr_2] = 2CuBr + 2KBr$$

$$CuSO_4 + 2KBr + Cu \xrightarrow{t^\circ} 2CuBr + K_2SO_4$$

Кроме того, ***бромид меди*** **(I)** можно получить из бромида меди (II), если данная соль имеется в лаборатории. Раствор бромида меди (II) подкисляют серной кислотой и добавляют раствор сульфита натрия до прекращения выпадения осадка, бромида меди (I), который отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре и промывают водой.

Йодид аммония получают последующей окислительно-восстановительной реакции:

$$J_2 + 2NH_3 + H_2O_2 \rightarrow 2NH_4J + O_2$$

По реакции восстановления сульфатов получают сульфиды:

$$SrSO_4(тв) + 2C \xrightarrow{t^\circ} SrS + 2CO_2$$

Металлы можно получать путём обжига в процессе окислительно-восстановительной реакции из сульфидов, а также химическим и электрохимическим восстановлением различных солей и оксидов. Восстановителями могут быть более активные металлы, углерод, оксид углерода, электрический ток на катоде.

обжиг

$$CuFeS_2(тв) + O_2 + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} FeSiO_3(шлак) + SO_2\uparrow + Cu$$

$$Sb_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 2Sb + 3CO$$

$$Sb_2S_3 + 3Fe \xrightarrow{t^\circ} 2Sb + 3FeS$$

$$2CdS + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CdO + 2SO_2$$

$$CdO + C \xrightarrow{t^\circ} Cd + CO$$

$$PbO + CO \xrightarrow{t^\circ} Pb + CO_2; \qquad PbS + Fe \xrightarrow{t^\circ} FeS + Pb$$

$$PbSiO_3 + CaO + CO \xrightarrow{t^0} CaSiO_3 + Pb + CO_2$$

электролиз водного раствора:

$CuSO_4 \rightarrow$	K^- (восстановление) $Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu^0$
HOH	A^+ (окисление) $2HOH - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

$$2CuSO_4 + 2HOH \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Cu + O_2 + 2H_2SO_4$$

Электролиз водного раствора:

$CdSO_4 \rightarrow$	$K^- \; Cd^{+2} + 2e \rightarrow Cd^0$
HOH	$A^+ \; 2HOH - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

$$2CdSO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Cd^0 + O_2 + 2H_2SO_4$$

$CuCl_2 + Fe \rightarrow FeCl_2 + Cu$
р-р

Окислением в синтезе получают различные соли и неметаллы, например, можно получить сульфат цинка, пероксид бария, пероксид серебра, перманганат калия и др.

$ZnS + 2O_2 \xrightarrow{t^\circ} ZnSO_4$ (тв) — окислительный обжиг цинковой обманки в муфельных печах

$2BaO + O_2 \xrightarrow{t = 500–600\ ^\circ C} 2BaO_2 + Q$ (тв) — (нагревание в муфельной печи оксида бария, выше 900 °С BaO_2 – разлагается)

$2Ag_2O + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Ag_2O_2$ (тв)

Получение перманганата калия проводят в несколько стадий из оксида марганца (IV) в ходе окислительно-восстановительных реакций:

$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$

$K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$

Кроме того, перманганат калия получают из манганата, используя в качестве окислителя хлор:

$2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$

Для проведения данного синтеза хлор получают в колбе Вюрца. В колбу насыпают диоксид марганца и из капельной воронки приливают небольшими порциями концентрированную соляную кислоту. Колбу сначала осторожно нагревают, а затем сильнее. Для очистки от брызг и паров соляной кислоты хлор пропускают через промывную склянку с небольшим количеством воды. Ток газа регулируют нагреванием и пропускают через раствор манганата калия.

Если хлор для синтеза нужен сухой, то его осушают путём пропускания хлора через концентрированную серную кислоту, безводный хлорид кальция или пентаоксид фосфора. В случае

если для другого синтеза потребуется хлорная вода, то трубку с получаемым хлором необходимо опустить в склянку с водой и закрыть её ватным тампоном.

Перманганат калия можно получить реакцией электрохимического окисления манганата калия:

Электролиз: $K_2MnO_4 \rightarrow A^+ MnO_4^{2-} - e \rightarrow MnO_4^-$

$H_2O \rightarrow K^- HOH - 2e \rightarrow H_2 + OH^-$

$2K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + 2KOH + H_2$

При выполнении синтеза с использованием окислительно-восстановительных реакций необходимо учитывать концентрации взятых веществ, температуру, среду раствора, агрегатное состояние и отвод побочных продуктов.

Компропорционирование:

Этим методом окислительно-восстановительных реакций можно синтезировать: тетрахлорид серы, хлорид меди (I), тиосульфат натрия, закись азота и др.:

$t = -30°$

$SCl_2 + Cl_2 \rightarrow SCl_4$ → SCl_2, Cl_2

ж неустойчив

$CuCl_2 + Cu \rightarrow 2CuCl$

подкислить

$t = 90°$

$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$ ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)

$t = 170–180°$

$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$

Диспропорционирование:

В реакциях диспропорционирования функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же атом молекулы или иона, находящийся в промежуточной степени окисления. Данным методом можно получить, например: хлорат калия, бромат калия и др.

$$3K_2CO_3 + 3Cl_2 \xrightarrow{t} 5KCl + KClO_3 + 3CO_2$$

$$6KOH + 3Br_2 \xrightarrow{\text{р-р}} 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

Межатомно-межмолекулярные взаимодействия:

К реакциям межатомно-межмолекулярного взаимодействия относятся реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель принадлежат разным веществам.

Прямые синтезы из простых веществ:

йодид кадмия (цинка, магния), нитрид магния (марганца), гидрид лития (натрия, калия), хлорид цинка, кадмия и др.

$$Cd + J_2 \xrightarrow{t=50^\circ} CdJ_2$$

$$Zn + J_2 \xrightarrow{t=400^\circ} ZnJ_2$$

(при $t = -5–10^\circ$ $ZnJ_2 \cdot H_2O$)

$$Mg + J_2 \xrightarrow{t=550^\circ} MgJ_2$$

$$3Mg + N_2 \xrightarrow[\text{порошок сухой ток}]{t=600–700^\circ} Mg_3N_2$$

$$3Mn + N_2 \xrightarrow{t=720^\circ} Mn_3N_2$$

$$2Li + H_2 \xrightarrow[\text{расплав}]{t=400^\circ} 2LiH$$

$$2K + H_2 \xrightarrow{t=400^\circ} 2KH$$

$$2Na + H_2 \xrightarrow{t=450^\circ} 2NaH$$

$$Zn + Cl_2 \xrightarrow[\text{порошок}]{t=550^\circ} ZnCl_2$$

$$Cd + Cl_2 \xrightarrow[\text{порошок}]{t=700^\circ} CdCl_2$$

Реакции внутримолекулярного окисления – восстановления

В синтезе такие реакции используются, когда необходимо из одного вещества, в состав которого входит атом-окислитель и атом-восстановитель получить новые соединения, например:

$$\overset{-3}{(NH_4)_2}\overset{+6}{Cr_2}O_7 \rightarrow \overset{0}{N_2} + \overset{+3}{Cr_2}O_3 + 4H_2O$$

$$\overset{+5}{}\quad\overset{-2}{}\qquad\overset{-1}{}\quad\overset{0}{}$$
$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

Внутримолекулярные реакции окисления – восстановления могут быть вызваны различными факторами, например, потоком фотонов определённой энергии, воздействием гамма- и альфа - излучения:

$$\xrightarrow{h\nu}$$

$Ag_2C_2 \rightarrow 2Ag + 2C$ (ацетиленид серебра взрывается при облучении светом определённой длины волны)

$$\xrightarrow{\alpha}$$

$2(J_3N \cdot NH_3) \rightarrow 2NH_3 + N_2 + 3J_2$ (аммиакат нитрида трийодида взрывается при бомбардировке *а*- частицами).

$$\xrightarrow{\gamma}$$

$2KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl + O_2$

2.2. Реакции двойного обмена

В синтезах такого типа необходимо учитывать: – тип сырья

– свойства растворителя водный / неводный

– растворимость солей, веществ,

– процессы гидратации и гидролиза,

– механизм и условия протекания реакций в растворах электролитов,

– направленность этих реакций,

– двойной обмен с образованием труднорастворимых веществ,

– условия образования и растворения осадков,

– двойной обмен в образовании газообразных веществ,

– реакции гидролиза, используемые для получения основных и кислых солей,

– реакции нейтрализации.

Реакции двойного обмена, как правило, протекают в присутствии растворителя, то есть в растворах.

Растворитель – вода – в ней большинство веществ, становится электролитами.

Неводные растворители – H_2SO_4, HCOOH, CH_3COOH, CH_3OH, C_2H_5OH, NH_3 (–50 ^{0}C)

Примерный синтез:

а) ***Двойной обмен с образованием труднорастворимых веществ:***

1) Получение гидрооксидов магния, кальция, кадмия, хрома, железа (II), железа (III), меди и др.

Синтез таких гидроксидов проводится по реакции двойного обмена при взаимодействии разбавленных или насыщенных растворов солей с растворами гидроксидов щелочных металлов и аммония:

$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$

нас. р-р избыток

$CaCl_2 + 2KOH \rightarrow Ca(OH)_2 + 2KCl$

разб. р-р в избытке

на холоду

$Cd(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Cd(OH)_2 + 2NaNO_3$

разб.горяч. разб. горячий

в избытке

$2CrCl_3 + 6NH_4OH \rightarrow Cr_2O_3 \cdot 3H_2O + 6NH_4Cl$

р-р 2н. подсушить над H_2SO_4 получ-ся $Cr(OH)_3 \cdot H_2O$

в вакууме выдержать, получается $Cr(OH)_3 \cdot 1/2H_2O$

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O + 2NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$

насыщенный свежий р-р р-р конц. в избытке

$Fe(NO_3)_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4NO_3$

насыщенный 2н.

свежий р-р

$CuSO_4 + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$

насыщен- 10%

ный р-р

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 4NH_3 + Cu(OH)_2$

Полученные осадки гидроксидов отфильтровать, промыть теплой водой, высушить.

2) Получение сульфидов: кадмия, натрия, свинца, сурьмы, висьмута

Главным компонентом для получения сульфидов металлов являются сероводород или сульфиды щелочных металлов, которые реагируют с растворами соответствующих солей или их гидроксидов:

$CdSO_4 + H_2S \rightarrow CdS + H_2SO_4$

подкислить р-р H_2SO_4 — пропустить газ

$CdSO_4 + Na_2S \rightarrow CdS + Na_2SO_4$

разб. — разб. р-р

$Cd(OH)_2 + H_2S \rightarrow CdS + H_2O$

взвесь — газ

$2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$ $(Na_2S \cdot 9H_2O)$

нас. р-р — газ — белый

$2BiCl_3 + 3H_2S \rightarrow Bi_2S_3 + 6HCl$

подкислить HCl — коричневый

Получение сульфида свинца и сульфида сурьмы проходит в две стадии:

$$Sb(OH)_3 + 3HCl \xrightarrow{t^\circ} SbCl_3 + 3H_2O$$

Полученный хлорид сурьмы растворить в воде (1:1), профильтровать, через фильтрат пропустить H_2S или влить Na_2S.

$2SbCl_3 + 3Na_2S \rightarrow Sb_2S_3 + 6NaCl$

оранжевый

Для получения сульфида свинца рекомендуется использовать тиокарбамид:

$Pb(CH_3COO)_2 + 4NaOH \rightarrow 2CH_3COONa + Na_2PbO_2 + 2H_2O$

р-р

Концентрированный раствор щелочи добавляют по каплям до растворения образовавшегося гидроксида свинца, затем к этому раствору прибавляют тиомочевины и H_2O

$Na_2PbO_2 + CS(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + 2NH_4OH + PbS$

чёрный осадок

3) Получение сульфитов: цинка, натрия, серебра:

Для получения нерастворимых сульфитов металлов обычно смешивают холодные насыщенные растворы солей:

$ZnSO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow ZnSO_3 + Na_2SO_4$

$2AgNO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow Ag_2SO_3 + 2NaNO_3$

конц. р-р р-р

Для получения растворимых сульфитов щелочных металлов сернистый газ пропускают через концентрированные растворы соответствующих щелочей:

$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$ $(Na_2SO_3 \cdot 7H_2O)$

конц. р-р газ бесцв.

4) Получение фторидов лития, натрия:

Фториды щелочных металлов получают в платиновой чашке или колбе изнутри покрытой парафином

$LiCl + KF = LiF + KCl$

р-р охл. р-р

$NaOH + HF = NaF + H_2O$

р-р 40% бел. цв.

5) Получение пероксидов лития, магния, кальция, стронция**:**

$2LiOH + H_2O_2 \xrightarrow{t} Li_2O_2 + 2H_2O$

нас. р-р нагретый

$Mg(OH)_2 + H_2O_2 = MgO_2 + 2H_2O$

$Ca(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow CaO_2 + 2H_2O;$ $(CaO_2 \cdot 8H_2O)$

р-р

$CaCl_2 + H_2O_2 + 2NH_4OH = CaO_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$

р-р

$SrCl_2 + H_2O_2 + 2NH_4OH = SrO_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$

р-р

6) Получение карбонатов лития, стронция, кадмия, бария**:**

$2LiCl + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NaCl + Li_2CO_3 + H_2O$

нас. р-р

$$Sr(OH)_2 + CO_2 \xrightarrow{t^\circ} SrCO_3 + H_2O$$
профильт.
р-р

$$Na_2CO_3 + CdSO_4 \rightarrow CdCO_3 + Na_2SO_4$$
кипящий
р-р

$$Ba(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3 + 2NH_4NO_3$$
насыщенный р-р
р-р разбавить 1:1 в изб.

7) Получение основного карбоната меди:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + CO_2$$
р-р р-р зеленовато-синий

8) Получение ортофосфата цинка

$$3ZnSO_4 + 4Na_2HPO_4 \rightarrow Zn_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4 + 2NaH_2PO_4$$
р-р бесцв.

$(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$

$$3ZnCl_2 + 4Na_2HPO_4 = Zn_3(PO_4)_2 + 6NaCl + 2NaH_2PO_4$$

9) Получение метасиликата свинца:

$$Na_2SiO_3 + Pb(NO_3)_2 = PbSiO_3 + 2NaNO_3$$
р-р 0,2% 0,5% р-р

б) ***Двойной обмен с образованием газообразных веществ или с их участием:***

1. Получение нитратов лития, карбонатов кальция, стронция, марганца:

$$Li_2CO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2LiNO_3 + CO_2 + H_2O \qquad LiNO_3 \cdot 3H_2O$$
разб 1:1

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \xrightarrow{t^\circ} CaCO_3\downarrow + H_2O$$
профильт.
р-р

$$CaCl_2 + K_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2KCl$$

$$Sr(OH)_2 + CO_2 \xrightarrow{t} SrCO_3\downarrow + H_2O$$
профильт. р-р

$$MnSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow MnCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$
р-р взять в изб.

2. Получение сульфатов марганца, лития:

$$MnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow MnCO_3\downarrow + 2NaCl$$
изб.

$$MnCO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} MnSO_4 + H_2O + CO_2$$

$$Li_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

изб. карбоната растворяют в 10% к-те

3. Получение хлоридов лития, марганца:

$$Li_2CO_3 + 2HCl \xrightarrow{t} 2LiCl + CO_2 + H_2O \quad LiCl\cdot 2H_2O$$
20–25%

$$MnCO_3 + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + CO_2 + H_2O$$
изб. 1:1 недост.

4. Получение гидросульфита натрия (гидрокарбонат натрия слегка нагреть и насытить сернистым газом):

$$NaHCO_3 + SO_2 \rightarrow NaHSO_3 + CO_2$$

Можно через концентрированный раствор гидрокарбоната натрия пропустить сернистый газ:

$$NaHCO_3 + SO_2 \rightarrow NaHSO_3 + CO_2$$

в) ***Реакции нейтрализации***

Реакцией нейтрализации можно получать: моно-ди-триаммоний фосфат, плюмбат калия, фосфат натрия, карбонат кальция, гидрокарбонат натрия.

1) получение моноаммоний фосфата:

$$NH_4OH + H_3PO_4 \xrightarrow{t} (NH_4)H_2PO_4 + H_2O \rightarrow$$ до кристаллизации
конц р-р малыми порциями добавляют

2) получение диаммоний фосфата:

$H_3PO_4 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$

р-р изб. конц. ост-ют кристал-ся при комнатной t°

3) получение триаммоний фосфата:

$$2(NH_4)_2HPO_4 + NH_4Cl + NH_4OH \xrightarrow{t = 60\ ^\circ C} 2(NH_4)_3PO_4 + H_2O + HCl$$

1:10 1:8 конц

Приготовить растворы солей в соотношениях 1:1

4) получение плюмбата калия:

$$2KOH + H_2O + PbO_2 \xrightarrow{t} K_2PbO_3 + 2H_2O$$

свежий оксид

$K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$

5) получение фосфата натрия:

$$H_3PO_4 + 3NaOH \xrightarrow{t^\circ} Na_3PO_4 + 3H_2O$$

конц.

6) получение карбоната кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \xrightarrow{\text{взвесь нагреть}} CaCO_3 + H_2O$$

профильт. р-р

7) получение гидрокарбоната натрия:

$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3$

р-р

2.3. Реакции присоединения

В ходе реакций присоединения образуются, как правило, различные типы солей: двойные, комплексные, кристаллогидраты.

Двойные соли – соединения с единой кристаллической решеткой.

Получение двойных солей

1. Калий натрий виннокислый:

$$K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2C_4H_4O_6 \xrightarrow{t^\circ} 2KNaC_4H_4O_6 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Полученный раствор прокипятить, охладить, перекристаллизовать.

2. Калий натрий карбонат:

$$K_2CO_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KNaCO_3$$

тв. тв. (растворить в воде, упарить, охладить)

3. Алюмокалиевые квасцы:

$$Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 12H_2O \xrightarrow{t} 2KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

4. Берлинская лазурь

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] \xrightarrow{t^\circ} Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4$$

5. Хромокалиевые квасцы:

$$4K_2Cr_2O_7 + 4C_2H_5OH + 16H_2SO_4 \rightarrow 8KCr(SO_4)_2 + 2CO_2 + 3CH_3COOH + 22H_2O$$

6. Медь-аммоний сульфат:

$$(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 + 6H_2O \rightarrow (NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$$

7. Железо-аммоний сульфат:

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \rightarrow (NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$$

Получение комплексных соединений

1. Моногидрат сульфат тетраамин меди (II):

$$CuSO_4 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O + 3H_2O$$

2. Хлорид гексаамин кобальта (II):

$$CoCl_2 + 6NH_4OH = [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$$

3. Гидроксид тетрааммин меди (II):

$$2Cu + O_2 + 8NH_4OH = 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 6H_2O$$
конц.

4. Гексахлорсурьмяная кислота

$$HCl + SbCl_5 \rightarrow HSbCl_6$$

5. Тетрагидроксоцинкат натрия:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$

6. Тетрагидроксокупрат бария:

$$Cu(OH)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba[Cu(OH)_4]$$

Получение кристаллогидратов

Кристаллогидраты: твёрдые вещества, образующиеся при гидратации простых веществ, а также солей, кислот, оснований и органических соединений. В них на одну молекулу может приходиться до 12 молекул H_2O. Некоторые соли дают несколько гидратов (от 2, 4, 6, 8, 12 молекул H_2O). Кристаллогидраты ведут себя как химически индивидуальные вещества. Кристаллогидраты неопределенного состава описывают формулой $A \cdot xH_2O$.

1. Получение кристаллогидрата нитрата алюминия:

Кристаллогидрат нитрата алюминия получают из свежеосажденного гидроксида алюминия подкисляют 55% раствором азотной кислоты:

$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 \xrightarrow{t^\circ} Al(NO_3)_3 + 3H_2O \qquad Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

2. Получение кристаллогидрата трийодида калия:

$$KJ + J_2 + H_2O \xrightarrow{t = 0^\circ} KJ_3 \cdot H_2O$$ темно-коричневые гигроскопические призмы

3. Получение дигидрата хлорида бария:

$$BaCO_3 + 2HCl \xrightarrow{t} BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$
тв. 20% изб

Раствор охладить снегом, осадок $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ отделить на воронке Шотта.

2.4. Твёрдофазные реакции

На ход реакций в твёрдой фазе влияет большое число различных факторов:

1. Электронное строение, структура компонентов реакций.

2. Влияние поляризующего действия ионов, внешних факторов.

3. Термодинамическая и кинетическая характеристика исходных веществ и продуктов реакции.

Для такого типа рекций характерна необратимость процесса.

Синтез веществ методами твёрдофазных реакций имеет ряд особенностей:

1. Реакции **взаимодействия твёрдых веществ с газами** проводят (в кварцевых или фарфоровых трубках помещённых в трубчатую электропечь) при определенной t°. Полученное вещество часто нужно отделять от исходных компонентов.

2. Реакции **между твёрдыми веществами**: эти реакции редко применяют в препаративной химии, так как в результате образуются продукты спекания, которые лишь в исключительных случаях имеют однозначно стехиометрический состав.

3. Реакции **разложения:** термическое разложение исходных соединений с образованием твёрдого вещества и газа. Для полноты реакции образующийся газ необходимо удалять из сферы реакции. С этой целью синтез проводят в открытых тиглях, применяют вакуум или пропускают поток инертного газа.

Некоторые оксиды образуются из соответствующих гидратов или карбонатов при температуре ниже температуры кипения воды, поэтому их синтезируют нагреванием водных суспензий.

Термическим способом в неорганическом синтезе получают:

1. Нитриды, силикаты, нитриты.

$$2NH_3 + 3Cu \quad \text{или} \quad \xrightarrow{t^\circ,\ Fe,\ Co,\ Ni} Cu_3N_2 + H_2$$

$$2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^\circ} Cu_3N_2 + 3H_2O$$

$$CrCl_3 + NH_3 = CrN + 3HCl$$

$$Cr(NH_2)_3 \xrightarrow{t^\circ} CrN + 2NH_3$$

$$2KNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KNO_2 + O_2$$

$$2LiCl + Na_2SiO_3 \xrightarrow{t^\circ} Li_2SiO_3 + 2NaCl$$

нас. р-р

2. Сульфиды, полисульфиды, ортоплюмбаты, оксиды, твёрдые кислоты – орто- и мета- борные кислоты и т. д.

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O$$

нас. р-р

$$Na_2S + S \xrightarrow{t^\circ} Na_2S_2; \qquad Na_2S + 3S \rightleftarrows Na_2S_4$$

$$Na_2S + 2S \xrightarrow{t^\circ} Na_2S_3; \qquad Na_2S + 4S \rightleftarrows Na_2S_5$$

$$CaCO_3 + K_2PbO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaPbO_3 + K_2CO_3$$

$$CaCl_2 + K_2PbO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaPbO_3 + 2KCl$$

$$4H_3BO_3 \xrightarrow{t^0=80\text{–}110\ ^\circ C} H_2B_4O_7 \xrightarrow[t=140\text{–}160\ ^\circ C]{+\,5H_2O} 4HBO_2 \xrightarrow[t=800\ ^\circ C]{+\,2H_2O} 2B_2O_3 + 4H_2O$$

$$MgCO_3 \xrightarrow{t^\circ} MgO + CO_2$$

$$2Mg(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + 4NO_2 + O_2$$

Таким образом, чтобы осуществить синтез необходимого соединения следует определить каким методом, с использованием какого типа химической реакции, с учётом имеющихся реактивов, оборудования, наиболее экспрессно, экологически безопасно и экономически эффективно можно получить данное соединение.

Если отсутствуют прописи (методика) для получения необходимого соединения, то в таком случае следует определить по какому типу химических реакций можно осуществить синтез. Затем написать возможные уравнения реакций, по каждому из них сделать расчёты, описать физико-химические, токсикологи-

ческие свойства исходных веществ и продуктов реакции, ознакомиться с техникой безопасности работы с ними, и определить с учётом имеющихся реактивов, оборудования этапы выполнения синтеза.

Глава 3. Основные приёмы и методы, применяемые в неорганическом синтезе

3.1. Основные приёмы и методы очистки веществ [2–7, 17, 18]

Еще совсем недавно не представлялось возможным предложить какие-либо рекомендации по использованию того или иного метода очистки для данного конкретного вещества. Нахождение методов очистки осуществлялось способом «проб» и «ошибок».

Значительный вклад в теорию и практику глубокой очистки веществ, разработку высокочувствительных методов анализа, в получение веществ и материалов с рекордным уровнем чистоты и исследование их свойств внёс академик РАН Григорий Григорьевич Девятых (1981–2005) – один из крупнейших ученых-химиков нашей страны, глава отечественной научной школы по химии высокочистых веществ и материалов, создатель Института химии высокочистых веществ РАН, лауреат Ленинской и Государственной премий, Почетный гражданин Нижнего Новгорода, участник Великой Отечественной Войны Г. Г. Девятых родился 1 декабря 1918 года в д. Барановщина Нолинского района Кировской области

В 1948 г. защитил кандидатскую диссертацию. С 1949 г. Г. Г. Девятых работает в Горьковском госуниверситете им. Н. И. Лобачевского, проводя исследования по термодинамике растворов изотопов и их разделению. Эти работы были представлены в виде докторской диссертации, которую Г. Г. Девя-

тых защитил в начале 1955 г. В этом же году он был избран на должность заведующего кафедрой неорганической химии ГГУ, которой руководил до 1972 г.

С середины 50-х годов областью научных интересов Г. Г. Девятых становится получение и анализ высокочистых веществ и материалов. Эта проблема активно разрабатывалась им в Отделе летучих соединений металлов и веществ особой чистоты Института химии АН СССР. В 1974 г. Г. Г. Девятых избран академиком АН СССР.

Успех созданной им научной школы привел к организации в 1988 году Института химии высокочистых веществ АН СССР, ставшего одним из ведущих центров по химии и технологии высокочистых веществ и материалов. Г. Г. Девятых возглавлял созданный им институт с 1988 по 1998 год.

Результаты выполненных Г. Г. Девятых исследований способствовали становлению химии высокочистых веществ как фундаментальной научной дисциплины, базовой для многих разделов материаловедения, микро- и оптоэлектроники, волоконной оптики, ИК – и полупроводниковой техники. Г. Г. Девятых опубликовано более 600 работ, в том числе 6 монографий и более 100 изобретений. Достигнуты выдающиеся результаты в области получения высокочистых моноизотопных веществ, по разработке отечественной технологии материалов для силовой и волоконнной оптики среднего инфракрасного диапазона, разработке научных основ и технологии волоконных световодов для лазеров и оптических усилителей.

Г. Г. Девятых был главным редактором журналов «Высокочистые вещества» и «Неорганические материалы». Г. Г. Девятых – лауреат Ленинской и Государственной премии, Золотой медали им. Д.И. Менделеева, премии им. А.С. Попова. За заслуги в развитии высшего образования и отечественной науки награжден орденами Трудового Красного Знамени, Октябрьской Революции, Дружбы Народов, «За заслуги перед Отечеством» IV степени, удостоен звания Герой Социалистического Труда.

Институт химии высокочистых веществ АН СССР (в дальнейшем – РАН) организован в 1988 году на базе отдела веществ

особой чистоты и летучих соединений металлов Института химии АН СССР. Организатор и первый директор института - академик РАН, Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской премии и Государственной Премии РФ Григорий Григорьевич Девятых (1918–2005).

Высокочистые вещества - основа многих разделов современного материаловедения, на их базе создаются материалы, востребованные новыми высокотехнологичными отраслями промышленности. Микро и наноэлектроника, волоконная и силовая оптика, оптоэлектроника – вот неполный перечень направлений, для которых вещества и материалы, полученные в высокочистом состоянии, обеспечивают саму возможность их существования и развития. Само понятие «химия высокочистых веществ» было введено Г. Г. Девятых.

Среди результатов, внесших наиболее существенный вклад в развитие химии высокочистых веществ как раздела фундаментального химического знания, можно отметить следующие: развитие научных основ процессов разделения смесей и получения высокочистых веществ; разработка методов глубокой очистки веществ различных химических классов. Разработаны физико-химические основы получения высокочистых веществ различных химических классов. Предложены статистико-термодинамические методики расчета коэффициента разделения для равновесия жидкость–пар и кристалл–жидкость, которые позволяют теоретически оценить величину коэффициента разделения. Развиты теоретические основы глубокой очистки веществ в противоточных многоступенчатых процессах – ректификации, противоточной кристаллизации из расплава, зонной перекристаллизации.

Созданы научные основы процессов глубокой очистки и получены в высокочистом состоянии летучие неорганические гидриды, хлориды, металлоорганические соединения, простые вещества. Степень чистоты многих из них является рекордной. Созданы оригинальные конструкции колонных аппаратов и показана их эффективность при глубокой очистке конкретных веществ.

Проведен большой цикл работ по исследованию загрязняющего действия конструкционных материалов при их контакте с

высокочистыми веществами. Изучен механизм этого процесса, определена скорость поступления примесей в летучие неорганические хлориды из ряда наиболее распространенных конструкционных материалов. Это позволило обоснованно подбирать материалы при создании аппаратуры для получения высокочистых веществ с учетом требуемой чистоты конечного продукта.

Показана роль загрязняющего действия материала аппаратуры как явления, принципиально ограничивающего достижимую глубину очистки веществ. Исследовано поведение взвешенных наночастиц как специфической группы примесей при глубокой очистке летучих веществ. Установлено, что оно существенно отличается от поведения примесей, образующих истинный раствор с очищаемым веществом. Предложен и реализован новый высокоэффективный метод глубокой очистки от взвешенных частиц - пленочная ректификация с наложением на пар температурного градиента (термодистилляция).

Разработаны высокочувствительные методики анализа, основанные на искровой и лазерной масс-спектрометрии, фотоэлектрической спектроскопии, химико-атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном анализе, электронной микроскопии, рентгеновском микроанализе, ИК и УФ-спектроскопии, газовой и жидкостной хроматографии, лазерной ультрамикроскопии. Это позволяет комплексно охарактеризовать примесный состав высокочистых веществ и материалов различных химических классов.

Исследования по основополагающим проблемам химии высокочистых веществ сопровождаются разработкой рациональных схем, методов и методик получения и анализа высокочистых веществ, соответствующей аппаратуры, выпуском опытных партий таких веществ и материалов. Такой подход обеспечивает надежную проверку результатов научных исследований, быстрый переход от высокочистого вещества к высокочистому материалу, испытание материалов в различных практических применениях. Результаты ряда разработок были переданы в промышленность.

За 35 лет работы собрана уникальная коллекция высокочистых веществ, включающая более 600 образцов; исследован их примесный состав, создана информационно-расчетная система

«Высокочистые вещества и материалы», включающая базу данных, насчитывающую ~ 42000 примесь-определений. По данным Выставки-коллекции среди наиболее чистых образцов химических элементов лишь около 4% имеет суммарное содержание примесей на уровне 10^{-6} ат. %, и примерно для одной трети химических элементов суммарное содержание примесей близко 10^{-3} ат. %. Абсолютное содержание примесей даже в наиболее чистых твердотельных веществах составляет 10^{15}-10^{16} ат./см^3. Это не тот уровень, за которым исчезнет влияние примесей на свойства вещества. Известно, что примеси и дефекты структуры вносят соответствующие вклады в количественное значение исследуемых свойств. При повышении степени чистоты вещества может наступить состояние, когда вклад дефектов в изучаемое свойство сравняется с величиной вклада от примесей. Соответствующее этому содержание примесей - нижняя граница области примесной чувствительности, характеристическое для зависимости «свойство высокочистого вещества - содержание примеси». Нахождение таких значений для всех примесночувствительных свойств относится к основным задачам химии высокочистых веществ. Главное направление исследований ИХВВ РАН состоит в продвижении к новому, более высокому уровню чистоты как в самых чистых на сегодня веществах, так и тех, степень чистоты которых невелика. Получение более чистых веществ может привести к обнаружению новых или более яркому проявлению известных свойств веществ.

В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал, дальнейшее развитие получили теоретические основы методов очистки и разделения веществ, установлены квалификации химических реактивов.

Практически в основе всех методов разделения веществ лежат равновесные процессы в гетерогенных системах. К ним относятся равновесия: раствор – твёрдое тело, раствор – пар, раствор – раствор. Поэтому все закономерности, связанные с термодинамикой и кинетикой процессов в соответствующих системах приложимы и к способам очистки. Это конечно не случайно, ибо сам синтез вещества предусматривает и его очистку, т.е. синтез и очистка – процессы взаимосвязанные.

Методы очистки и разделения веществ классифицируют по своей природе на две принципиально различные группы – механические и химические, точнее термодинамические. Механические основаны на отделении крупных частиц одного или нескольких веществ от другого или других, находящихся в более раздробленном состоянии. К методам механического разделения относятся фильтрование, а также декантация, центрифугирование, магнитное разделение и др.

Термодинамические методы основаны на переходах вещества из одной фазы в другую, при этом химический потенциал веществ понижается [2]. К этому классу методов очистки относятся перекристаллизация, перегонка (дистилляция), возгонка, хроматография, адсорбция с последующей десорбцией, электролиз, электрофорез, термодиффузия и многие другие. К этому же классу методов можно отнести и отделение одного вещества от другого при помощи химической реакции [4].

С целью глубокой очистки неорганических соединений методы очистки и разделения веществ классифицируют на три группы: химические методы глубокой очистки, физико-химические методы глубокой очистки и другие методы (термодиффузия, электрохимические методы) глубокой очистки.

3.1.1. Химические методы глубокой очистки неорганическихсоединений

Химические методы глубокой очистки неорганических соединений (иногда их называют химико-физические). В основе их лежат различия в термодинамических и кинетических характеристиках макрокомпонента и примеси. Для использования этих различий осуществляют химическую реакцию, в результате которой получаются соединения, захватывающие микропримеси и отделяемые затем от очищаемого макрокомпонента физическими методами (фильтрованием и дистилляцией) [15]. Данные методы включают:

– Избирательное осаждение примесей в форме малорастворимых соединений с сохранением очищаемого макрокомпонента в растворе. Например, водные растворы сульфатов и

хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов могут быть очищены от примесей солей тяжёлых металлов (меди, железа, кобальта и др.) путем отделения последних в форме малорастворимых хелатных соединений.

– **Очистка неорганических соединений осаждением металлами путем добавления металла к раствору** очищаемого вещества, данный метод основан на положении металлов в ряду напряжений. Восстанавливающийся металл выделяется на поверхности металла-очистителя и вместе с ним удаляется из раствора фильтрованием. Металл берут в виде порошка, фольги или мелких гранул. Таким способом хорошо очищать соли активных металлов (Mg, Zn, Al и др.).

– Метод очистки солей кипячением их растворов с сульфидами. Сущность его заключается в том, что к очищаемой соли прибавляют небольшое количество взвеси сульфида того же металла. Смесь кипятят, отфильтровывают взвесь сульфидов. Метод основан на разной растворимости различных сульфидов (иногда для осаждения берут сероводородную воду).

– Очистка соли гидроксидами. В данном случае к раствору соли прибавляют взвеси соответствующего гидроксида. Смесь кипятят, раствор фильтруют и ставят на кристаллизацию. Метод основан на том, что гидроксиды создают определенную pH и кроме того, удаляются гидроксиды металлов, имеющие малое произведение растворимости.

– Очистка соли оксидами металлов, они должны частично переходить в раствор, при этом создается определенная среда раствора.

– С использованием **реакций избирательного окисления или восстановления.** Выполнено большое число исследований, посвященных очистке, например, моносилана и галогенидов кремния путём избирательного восстановления микропримесей раствором металлического натрия в жидком аммиаке или металлами (алюминием, цинком, натрием, кальцием), а также углем. Однако многие реакции протекают не до конца, а восстановители сами становятся новым источником загрязнений. Примером использования реакции окисления для очистки может служить обработка сухим хлором химически инертного бора, содержа-

щего примеси реагирующих с хлором щелочных, щелочноземельных металлов, а также алюминия и таллия. Галогениды микропримесей удаляют выщелачиванием водой. К сожалению такого рода очистка позволяет удалить примеси только с поверхности частиц твердой фазы, поскольку в данных условиях она инертна к действию окислителя и восстановителя.

– **Очистка металлов путем их галоидирования** с последующим термораспадом. Метод основан на избирательном йодировании вольфрама, тория, титана, циркония, гафния и др. с последующим термораспадом летучего йодида на раскалённой вольфрамовой нити. Нейодирующиеся или образующие летучие йодиды примеси не переносятся на раскалённую нить или остаются в нелетучем остатке.

– **Гидридный метод очистки,** в котором летучим может быть гидрид макрокомпонента, а нелетучим – гидрид примеси, или может быть и нелетуч гидрид только макрокомпонента. Наиболее эффективен метод гидрирования с последующим термолизом для очистки бора, углерода, кремния, германия, олова, фосфора, мышьяка, сурьмы, серы, селена, теллура. Их гидриды летучи, легко синтезируются и подвергаются термораспаду при сравнительно низкой температуре. Большим достоинством гидридного метода очистки является его высокая селективность. Однако большинство данных гидридов токсичны и это снижает их практическое применение для рафинирования.

– **Метод очистки с использованием летучих металлоорганических соединений** (МОС)**.** Недостатком данного метода является сложность их синтеза, однако селективность метода очень высока и термораспад МОС протекает при более низкой температуре, чем термолиз, например, летучих галогенидов.

– **Метод очистки с использованием летучих карбонилов металлов.** Карбонильный метод применяют для получения чистых железа, кобальта, никеля, осмия, марганца, рения, хрома, молибдена, вольфрама [5, 10]. Очистка химических соединений с использованием летучих соединений может осуществляться в варианте транспортных химических реакций.

Химическими транспортными реакциями обычно называют гетерогенные обратимые реакции с участием газовой фазы, с помощью которых осуществляется перенос вещества из одной

части системы в другую, если между этими частями имеет место разность t^0 или p.

В качестве примера участия химических транспортных реакций в химической очистке веществ является метод очистки никеля. Для этой цели используется способность тетракарбонила никеля в определенном интервале температур существовать в виде газообразного продукта.

В один конец сосуда помещается никель, подлежащий очистке, из сосуда откачивается воздух, после чего он заполняется оксидом углерода (II). В холодном конце трубки (T_1=45–50 ºС) образуется тетракарбонилникеля. Газообразный тетракарбонил никеля диффундирует в другую часть сосуда с температурой T_2=180–200 ºС, где и разлагается по уравнению:

$$Ni + 4CO \xrightarrow{T_1} Ni(CO)_4 \xleftrightharpoons{T_2} Ni + 4CO$$

Вследствие того, что при T_2 равновесие заметно смещено влево (по сравнению с реакцией при температуре T_1) весь никель из холодного конца трубки может быть перенесен из части сосуда с T_1 в часть сосуда с T_2. При проведении подобных реакций необходимо помнить, что переносимое вещество должно существовать при температуре опыта в конденсированном состоянии (жидком или твердом) с низким давлением пара, а реагент и продукт его взаимодействия с переносимым веществом – в газообразном состоянии. Очистка с помощью химических транспортных реакций может проводиться не только в статическом (запаянная ампула), но и в динамическом режиме (реакционная трубка с градиентом температур). Однако в этом случае резко повышаются требования к чистоте транспортирующего газообразного агента (CO, галогена и др.), так как при диманическом режиме используются значительно большие его количества. Для метода химических транспортных реакций характерны те же недостатки, что и для других химических методов. Это одноступенчатый процесс разделения и поэтому он эффективен только при отделении примесей, значительно отличающихся по свойствам от основного вещества.

3.1.2. Физико-химические методы глубокой очистки неорганических веществ (дистилляционные, кристаллизационные из растворов и расплавов) [2–7, 15–18]

Дистилляция. Дистилляционные методы включают как простую перегонку, так и ректификацию. Эти методы основаны на использовании различной летучести компонентов жидкости сложного состава, подвергаемой дистилляционному разделению или очистке, а также на различной растворимости примеси в фазах пара и жидкости.

Под дистилляцией обычно понимают процесс разделения жидких смесей на фракции различных составов путем их частичного испарения с последующей конденсацией образовавшихся паров. Однако, это определение не совсем точно, т.к. некоторая часть вещества способна переходить в парообразное состояние, минуя стадию плавления. Такие процессы также следует относить к дистилляции.

Для понимания физико-химического процесса дистилляции следует рассмотреть вопрос каким образом сказываются значения ΔH и ΔS на процессы парообразования и каково их соотношение.

Допустим ΔH_1 одного вещества, ΔH_2 другого вещества и они равны $\Delta H_1 = \Delta H_2$, а ΔH_i теплота образования 1 моля пара i-того компонента.

В таком случае $\Delta S_1 \approx \Delta S_2$ поскольку ΔS испарения или ΔS сублимации являются для многих процессов постоянной и практически одной и той же величиной. В этом случае $p_1 \simeq p_2$, т.е. данные характеристики испарения смеси двух несмешивающихся в твердой фазе компонентов, обладающих примерно равными летучестями, близки к соответствующим характеристикам каждого из этих компонентов.

Отсюда можно сделать вывод: если ΔH_1 мало отличается от ΔH_2 то разделение такой смеси весьма затруднено, т. е. зная значения ΔH парообразования двух подлежащих разделению веществ, можно предсказать и возможность разделения их посредством дистилляции.

В случае если $\Delta H_1 < \Delta H_2$, тогда $p_1 > p_2$ т. е. термодинамические характеристики смеси двух невзаимодействующих компо-

нентов, сильно отличаются по летучести ($p_1 > p_2$), близки к соответствующим характеристикам наиболее летучего компонента.

В таком случае можно сделать вывод, что если $\Delta H_1 < \Delta H_2$, то разделение веществ, вполне возможно, причем компонент № 1 будет осаждаться в более холодной части конденсатора, нежели компонент № 2.

В методах дистилляции, основанных на равновесии **жидкость – пар** используются различия в составах жидкости и испаряющегося с ее поверхности пара.

Количественно различие может быть охарактеризовано величиной относительно летучести, совпадающей в данном случае с понятием коэффициент разделения – β .

Для систем жидкость – пар:

$$\beta = \frac{x_1^{[1]}}{1 - x_1^{[1]}} : \frac{x_1^{[2]}}{1 - x_1^{[2]}}$$

где $x_1^{[1]}$ и $x_1^{[2]}$ – мольные доли примесного компонента в жидкой и паровой фазах соответственно. Величина коэффициента разделения β является важной характеристикой процесса разделения. Если β=1, то разделения смеси не происходит, т.к. состав обеих равновесных фаз будет одинаков. Чем больше β отличается от единицы, тем больше эффект разделения. Коэффициент разделения зависит от t°, состава разделяемой смеси и природы компонентов. Знание величины коэффициента разделения необходимо в каждом конкретном случае очистки для оценки эффективности используемого метода, для выбора рациональной схемы и режима процесса.

Обычно различают три вида дистилляции из раствора:

– простая перегонка;

– ректификация;

– молекулярная дистилляция.

Примером **простой перегонки** может быть дистилляция воды для отделения от растворенных в ней нелетучих примесей (рис. 12). Расплавленные металлы, соли и др. очищают от примесей также методом простой перегонки, только когда коэффициент разделения имеет большую величину. Простую перегонку

термически неустойчивых веществ или соединений, окисляющихся кислородом воздуха, проводят в вакууме.

Для осуществления очистки методом простой перегонки требуется:

– идентичность состава жидкости во всем объёме в любой момент испарения;

– наличие термодинамического равновесия между жидкостью и паром во время испарения.

Если коэффициент разделения велик, то при испарении раствора первые порции дистиллята в значительной степени будут освобождены от высококипящего компонента. Последний будет концентрироваться в остатке, т.е. в той части раствора, которая остается в перегонном кубе.

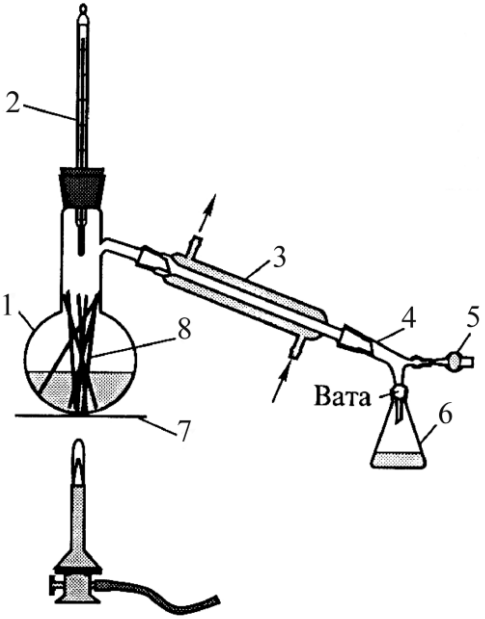


Рис. 12. Прибор для перегонки воды:
1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – аллонж;
5 – хлоркальциевая трубка с натронной известью;
6 – колба-приемник; 7 – асбестовая сетка или песчаная баня;
8 – капилляры

Такая простая перегонка позволяет разделить смесь на фракции, состоящие в основном из индивидуальных веществ. При разделении смесей можно получить несколько фракций, заметно отличающихся по своему составу. Достоинством метода простой перегонки является простота его осуществления. Вследствие несложности аппаратурного оформления перегонка применяется для очистки веществ с высокой t° кипения: металлов, солей и т. д., когда изготовление и эксплуатация более сложной аппаратуры для осуществления других методов очистки сталкивается со значительными трудностями. Простая перегонка иногда используется и для очистки термостойких или нестойких по отношению к воздуху веществ. В этих случаях процесс перегонки проводят обычно при понижении давления с целью снижения t° кипения очищаемого вещества и для удаления воздуха из системы.

Если разделению дистилляцией подвергают смеси с очень близкими свойствами, необходимо использование дефлегматоров, которые способствуют возвращению части более высококипящего компонента в перегонный куб и тем самым повышают эффективность очистки. Принцип дефлегмации в промышленных условиях реализуют в непрерывно действующих ректификационных колоннах, где разделение дистиллируемой смеси происходит на две фракции: более высоко- и более низкокипящую.

Ректификация. Процесс ректификации осуществляется в специальных аппаратах – ректификационных колоннах. В зависимости от конструкции устройств, которые используются в целях дефлегмации, ректификационные колонны разделяют на тарельчатые, насадочные, плёночные и роторные. Используемые в промышленности ректификационные колонны разнообразны по конструкции и могут работать в режиме, изменяющемся в широких пределах. Все непрерывно действующие ректификационные колонны питают разделяемой смесью, вводя её в среднюю часть колонны. В верхней части колонны отбирают легкокипящие фракции, в нижней её части – труднокипящие.

Пар образующийся при кипении жидкости в кубе колонны А поднимается вверх по колонне в конденсатор С конденсат стекает вниз по колонне в куб А (рис. 13). Таким образом в ректифицирующей части колонны В осуществляется противоток жидкости и пара; между жидкостью и паром протекает процесс

массообмена, т.е. происходит межфазовое распределение компонентов. На концах колонны происходит обращение фаз: пар превращается в жидкость в конденсаторе, а жидкость в пар в кубе колонны. Это приводит к умножению элементарного акта разделения, наблюдаемого при обычном испарении жидкости. Чем теснее контакт между жидкостью и паром в ректифицирующей части, тем выше скорость процесса межфазового массообмена и выше эффект разделения в колонне.

Следовательно, ректификационная колонна эквивалентна аппарату, состоящему из нескольких ступеней, в каждой из которых происходит разделение обычной перегонкой. Ступени соединены таким образом, что дистиллят из первой ступени служит кубовой жидкостью для второй и т. д. В результате процесса ректификации нижекипящий компонент концентрируется вверху колонны и в виде дистиллята может отбираться в качестве продукта. В таких случаях образующаяся из поступающего в конденсатор пара жидкость делится на две части. Одна отбирается как продукт, другая возвращается в колонну в противоток пару в виде орошения – флегмы.

Если разделяемое вещество не выдерживает кипячения без заметного разложения, ректификацию можно проводить при пониженном давлении, поскольку температура кипения разделяемой смеси (основное вещество – примесь) при этом должна понизиться.

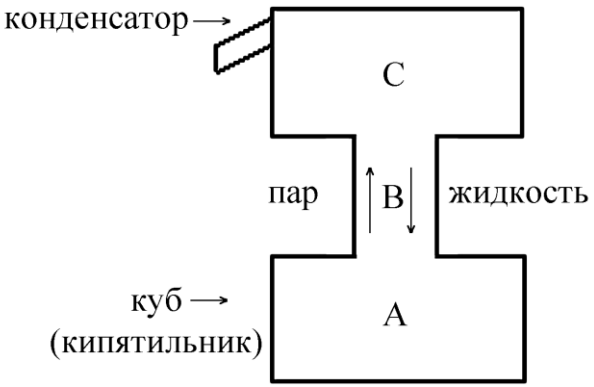


Рис. 13. Схема ректификационной колонны

Температура кипения может быть существенно понижена путем уменьшения давления над кипящей жидкостью. С понижением t^o коэффициент разделения в дистилляционных методах почти всегда повышается. Кроме того, при пониженном давлении частичная конденсация может быть более избирательной. Отсюда следует, что при проведении дистилляционных процессов при пониженном давлении можно ожидать не только уменьшения вероятности термического разложения перегоняемой жидкости, но и более высокого эффекта разделения.

Молекулярная дистилляция. Среди различных видов перегонки или ректификации выделяют так называемую моллекулярную дистилляцию. Очистку веществ, не выдерживающих длительного кипячения при остаточном давлении 1300–2000 Па, целесообразно проводить в высоком вакууме, который исключает возможность конденсации молекул примеси.

Дистилляцию такого вида иногда называют молекулярной дистилляцией. При молекулярной дистилляции равновесие между жидкостью и паром отсутствует. Установлению равновесия мешает их конденсация. Поведение примеси определяется не температурой кипения примесной жидкости, а величиной её молекулярной массы, вернее, разностью молекулярных масс основных компонентов и примеси.

Считают, что в идеальном случае молекулы испаряющейся жидкости проходят расстояние от поверхности жидкости до поверхности конденсатора без столкновения друг с другом или с молекулами остаточных газов и полностью конденсируются; конденсат отводиться в виде продукта. Молекулярную дистилляцию обычно проводят при остаточном давлении 0,1–0,01 Па.

Эффективность метода молекулярной дистилляции можно повысить, если использовать комплексообразование для избирательного изменения молекулярной массы разделяемых компонентов. Метод очень интересен, поскольку позволяет разделить дистилляцией смеси веществ, близких по давлению насыщенного пара, но различающихся по молекулярной массе.

3.1.3. Кристаллизационные методы очистки неорганических соединений [3, 6, 7, 9, 17, 18]

Кристаллизационные методы принадлежат к числу наиболее «старых» методов разделения и очистки веществ. Кристаллизация вещества из раствора или расплава может происходить в результате изменения температуры в системе (при температурном пересыщении). Причиной получения пересыщенного раствора с последующим выделением фазы кристаллов может быть также испарение части растворителя, введение в систему осадителя (например, иона бария в раствор какого-либо сульфата) или так называемое «высаливание».

При кристаллизации из раствора одновременно протекает несколько процессов. Установлено, что в насыщенных растворах (и переохлаждённых расплавах) вследствие флуктуации концентраций образуются скопления частиц растворенного вещества. Эти ассоциаты называют «дозародышами». Они нестойки во времени и быстро распадаются. Стабильность и размеры дозародышевых скоплений растут по мере увеличения концентрации раствора. Достигнув некоторой критической величины, дозародыши становятся «зародышами» - центрами кристаллизации. Для образования центров кристаллизации необходимо пересыщение раствора.

От степени пересыщения раствора в большей мере зависит именно скорость образования зародышей, а не скорость роста кристаллов: чем сильнее пересыщен раствор, тем меньше размер кристаллов, но образуются они в большем количестве. Число возникающих зародышей тем меньше, чем выше температура. Поэтому при кристаллизации в условиях высоких температур кристаллы получаются более крупными: из-за сильного теплового движения частиц число дозародышей и центров кристаллизации мало. Нерастворимые примеси, присутствующие в растворе, ускоряют кристаллизацию, так как сорбируют на своей поверхности растворимое вещество и создают локальное повышение его концентрации – зародыш. На этом принципе основано действие «затравки» при кристаллизации.

Существует несколько видов перекристаллизации: политермическая, изотермическая, перекристаллизация с введением в концентрированный раствор других веществ.

Перекристаллизация из раствора проводится при температуре ниже температуры кипения растворителя. При очистке веществ перекристаллизацией из растворов растворимые примеси захватываются основой вследствие образования твердых растворов, а также в результате маточного раствора кристаллами основы и сорбции примеси на поверхности кристаллов основы. Если примесь образует крайне малорастворимую форму в условиях кристаллизации основы или присутствует в виде коллоида, она также может оказаться включённой в кристаллы основы.

Методом кристаллизации чистое вещество может быть получено как в фазе раствора (примесь преимущественно сосредоточена в твёрдой фазе), так и в фазе кристалла (примесь остается в растворе). Обе эти разновидности метода кристаллизации совмещаются в способе разделения смесей макрокомпонентов, близких по свойствам, при дробной (фракционной) кристаллизации и дробном (фракционном) осаждении. При глубокой очистке неорганических веществ от растворимых микропримесей методом кристаллизации чаще всего микропримесь остается в маточном растворе, а основной очищаемый компонент переходит в твёрдую кристаллическую фазу. Малорастворимые кристаллические вещества значительно более эффективно очищаются методом кристаллизации, чем сильно растворимые.

Степень очистки вещества методом перекристаллизации зависит от большого числа факторов: температурного режима кристаллизации, других параметров, определяющих скорость зародышеобразования, а также число и величину образующихся кристаллов. Кроме того, влияют продолжительность (и полнота) установления равновесия между маточным раствором и кристаллами, скорость промывки и объём промывной жидкости, степень отделения кристаллов от промывной жидкости. Большое влияние оказывает добавление в раствор очищаемого вещества тех или иных «высаливателей».

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного рассола, и вновь из маточного раствора выкристаллизовываются вещества,

т.е. дробная кристаллизация получается. Каждая часть выделившихся кристаллов будет отличаться по количеству к ним примесей.

Метод дробной (или фракционной) кристаллизации был впервые успешно применен Д. И. Менделеевым для разделения смесей веществ, близких по свойствам. Д. И. Менделеев использовал дробную кристаллизацию двойных нитратов РЗЭ и аммония, чтобы получить чистые образцы лантана, необходимые для определения теплоёмкости лантана и уточнения его валентности. Позднее данный метод, представляющий собой многоступенчатый каскад стал активно применяться в очистке веществ. Однако он включает много операций и плохо поддается автоматизации: это растворение кристаллов, кристаллизация, отделение кристаллов от маточника, объединение промежуточных фракций кристаллов и растворов, добавление растворителя, упаривание маточных растворов, работа с десятками и сотнями фракций и многими сериями этих фракций, особенно многочисленными, когда разделяемая смесь более чем двухкомпонентная. Метод дробной кристаллизации представляет интерес лишь для разделения компонентов, присутствующих в смеси в сопоставимых количествах.

В случае расплавов, расплавленная зона перемещается через твердый образец. Метод носит название зонной перекристаллизации или зонной очистки.

Сущность **политермической кристаллизации** заключается в том, что готовят концентрированный раствор при повышенной температуре, затем его охлаждают до комнатной или до более низкой температуры. Выпадают кристаллы. Чем больше перепад температуры, тем больше образуется кристаллов.

Если растворимость вещества с повышением температуры меняется незначительно, например, NaCl при t=0 ºС в 100 г H_2O растворяется 35,7 г., а при t=100 ºС в 100 г H_2O растворяется 39,8 г., в таком случае данный метод не рекомендуется применять.

Изотермическая кристаллизация заключается в том, что вещества кристаллизуются при неизменной температуре. Между жидкой фазой и газообразной при данной температуре, устанавливается равновесие. Если уменьшить концентрацию паров над

раствором, то растворитель будет испаряться, при этом концентрация раствора увеличивается и растворенное вещество кристаллизуется. Изотермическая кристаллизация может происходить под вакуумом, в эксикаторах с водоотнимающими веществами. Если перед кристаллизацией раствор мутный, то его предварительно фильтруют. При фильтровании горячих растворов часто пользуются воронкой с подогревом. После кристаллизации остается маточный раствор, при дальнейшем понижении температуры или упаривании из него выделяют вновь кристаллы, но при этом образуются менее чистые кристаллы, чем в первой фракции. Для получения более чистых кристаллов необходимо повторить перекристаллизацию вещества.

Перекристаллизация с введением в концентрированный раствор других веществ. Данный метод основан на добавлении в раствор какого-либо специально подобранного вещества, которое снижает растворимость выделяемого вещества. Такой способ получил название **«высаливания»,** но этот метод трудоемок и связан с большими потерями очищаемого вещества.

После кристаллизации вещества отмывают, отсасывают, высушивают в сушильном шкафу, эксикаторе, между листами фильтровальной бумаги. Взвешивают и рассчитывают выход чистого вещества и примесей.

Очистка борной кислоты методом перекристаллизации

Ортоборная кислота H_3BO_3 – кристаллы белого цвета, жирные на ощупь. Борная кислота растворима в воде, спирте, эфире; при 70 °С она переходит частично в метаборную кислоту HBO_2, при 140–160 °С в тетраборную кислоту $H_2B_4O_7$, при красном калении образуется борный ангидрид B_2O_3.

Взвешивают 10 г борной кислоты, растворяют в 160 мл дистиллированной воды, нагретой до 30–40°С. Раствор фильтруют. К фильтрату прибавляют 0,4 мл азотной кислоты (плотность 1,2 г/см^3) и упаривают до начала кристаллизации. Смесь охлаждают, выпавшие кристаллы отсасывают под вакуумом в колбе Бунзена на воронке Бюхнера, промывают ледяной водой, отмывают от нитрат ионов. Осадок высушивают между листами

фильтровальной бумаги. Маточный раствор снова упаривают, получают ещё некоторое количество борной кислоты.

Очистка сульфата меди методом перекристаллизации

Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – кристаллы синего цвета, на воздухе выветриваются. При 100 °С медный купорос начинает терять кристаллизационную воду. При 220 °С образует безводную соль $CuSO_4$ – белый порошок. Сульфат меди растворим в воде, разбавленном спирте и концентрированной соляной кислоте. При 653–720 °С распадается на CuO и SO_2.

Медный купорос содержит примесь ионов Fe^{+2}, при очистке соли ион Fe^{+2} окисляют в ион Fe^{+3} перекисью водорода и затем осаждают щёлочью.

10 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 50 мл горячей воды, прибавляют 0,5–1 мл раствора пероксида водорода и 1 мл раствора NaOH. Смесь кипятят и отфильтровывают. Фильтрат упаривают до появления кристаллической плёнки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают. Для получения более чистых кристаллов соль перекристаллизовывают из водного раствора. При перекристаллизации раствор нагревают при 105 °С примерно 20–30 мин. и охлаждают. Кристаллы отсасывают и высушивают в эксикаторе над 13% раствором серной кислоты, образуется $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Безводную соль $CuSO_4$, полученную нагреванием кристаллогидрата при 220 °С, хранят в сухой, плотно закрывающейся склянке.

Очистка хлорида натрия методом высаливания

Хлорид натрия NaCl – белые кубические кристаллы. Растворим в воде, нерастворим в спирте. При кристаллизации из водных растворов при 10 °С выпадает кристаллогидрат $NaCl \cdot 2H_2O$.

Получают насыщенный при комнатной температуре раствор NaCl в 100 мл воды. Раствор отфильтровывают, фильтрат насыщают газообразным хлороводородом (см. рис. 42, стр. 234). Конец трубки, опущенный в стакан с раствором хлорида натрия, должен быть расширен, чтобы трубка не забивалась кристаллами. Для этого конец трубки соединяют с небольшой воронкой.

Хлорид натрия плохо растворяется в образующейся соляной кислоте, происходит высаливание соли хлорид ионами и очищенный хлорид натрия выпадает в виде кристаллов. Кристаллы отсасывают, промывают 2–3 раза небольшим количеством соляной кислоты (плотность 1,19 г/см^3) и высушивают до постоянной массы. При этом улетучивается хлороводород.

В методе высаливания хлороводород можно заменить чистой соляной кислотой (плотность 1,19 г/см^3).

3.1.4. Методы ионного обмена, используемые в очистке веществ [2, 6, 7, 17, 18]

Методы ионного обмена находят широчайшее применение не только в аналитике, но и в препаративных работах неорганического синтеза. Несмотря на разнообразие методов, с применением ионного обмена (распределительная хроматография на бумаге, использование жидких ионнообменников, тонкослойная хроматография и т.д.) ведущая роль принадлежит классическим методам ионного обмена. Успешное решение любой задачи с применением метода ионного обмена зависит от правильного выбора сорбента и условий его использования.

Ионообменная способность, механические и физико-химические свойства сорбентов тесно связаны с их структурой, условиями синтеза и методами разделения.

В качестве ионитов используются органические или неорганические вещества, практически нерастворимые в воде или других растворителях, содержащие активные группы с подвижными ионами и способные обменивать эти ионы на ионы других электролитов (поглощаемые ионы).

В зависимости от характера введения ионообменных групп все **сорбенты делятся на три основных класса:**

– сорбенты, содержащие в своей структуре **кислотные группы**, т. е. сорбенты обладающие свойствами кислот и способные к обмену катионов (катиониты);

– сорбенты, содержащие в своей структуре **основные группы**, т. е. сорбенты обладающие свойствами оснований и способные к обмену анионов (аниониты);

– амфотерные иониты, т. е. иониты, ионогенная группа, которых может вести себя **как кислотная или как основная,** в зависимости от pH среды.

Существуют также смешанные иониты, т. е. сорбенты, в структуры которых одновременно выходят как кислотные, так и основные группы.

В качестве катионитов могут использоваться различные кислотные группы: сульфогруппы, фосфорно-кислые, карбоксильные, фенольные, мышьяково и селеновокислые и др. В состав анионитов в качестве функциональных групп могут входить первичные, вторичные и третичные аминогруппы, четвертичные аммониевые и пиридиновые основания.

При выборе сорбентов в первую очередь нужно учесть, с чем удобнее работать с катионитом или анионитом. Необходимо учитывать избирательность поглощения сорбентами тех или иных ионов.

В настоящее время известно большое количество **селективных сорбентов.** Синтез таких сорбентов сводится к задаче получения смолы с такой структурой, которая подобна структуре веществ, образующих прочные комплексы или нерастворимые соединения с данным ионом. Так была синтезирована смола (селективно собирающая никель) путем введения в структуру смолы глиоксимовых группировок.

После выбора сорбента необходимо определить область кислотности, в которой работает выбранный ионообменник, и его химическую устойчивость по отношению к тем рабочим средам и температурам, при которых должна проводиться очистка.

Очистку соединений с помощью ионного обмена можно осуществлять различными способами. Если вещества – примеси содержат ионы с величиной заряда, отличающейся от величины заряда очищаемого элемента, то отделение основывается на том, что многозарядные ионы из разбавленных и умеренно концентрированных растворов поглощаются намного сильнее, чем ионы с меньшей величиной заряда.

Так, например, на сульфокатионите типа КУ-2 из смеси щелочных, щелочноземельных и РЗЭ в первую очередь поглощаются ионы РЗЭ, а ионы щелочных металлов вымываются в раствор.

В случаях, когда необходимо разделить элементы, коэффициенты разделения, которых близки к единице, чаще всего используют метод комплексообразовательной хроматографии. В данном методе в начале все разделяемые ионы поглощаются смолой, затем проводят их разделение, пропуская через колонку со смолой раствор комплексообразователя, который раздвигает первоначально образовавшиеся близко расположенные зоны и последовательно вымывает их.

При этом подбирают условия, наиболее благоприятные для комплексообразования (pH, t^0, концентрация, скорость пропускания раствора и т. п.)

Все ионы вымываются в строго определенном порядке, который задается соотношением прочности связи данного иона со смолой с прочностью образующихся в фильтрате комплексов. Первыми вымываются те ионы, которые образуют наиболее прочные комплексы и слабее всего удерживаются смолой.

Возможен и другой вариант, когда комплексообразователь добавляют к раствору, содержащему смесь разделяемых элементов и в этом растворе создают условия, благоприятствующие комплексообразованию. Затем проводят сорбцию этой смеси комплексов на соответствующем ионите, например, на аниените, если были получены анионные комплексы. При этом лучше всего сорбируются наиболее прочные комплексы, которые имеют наибольшее сродство к смоле.

Чем больше различие констант устойчивости, использованных для разделения комплексов, тем полнее и эффективнее достигаемое разделение в обоих вариантах.

Знание констант устойчивости различного вида комплексов очень полезно при выборе сорбентов, селективно поглощающих определенные ионы. Известно, что во многих случаях сорбированные ионы образуют комплексные соединения со структурными элементами смолы. Чем более прочные комплексы образуются в фазе смолы, тем большей избирательностью в отношении данного иона будет обладать смола. Комплексообразование в фазе смолы объясняет, например, высокую избирательность карбоксильных и фосфатных катионитов в отношении некоторых катионов. Установлен ряд селективности фосфорно-кислых смол, в отношении катионов:

$Th^{+4} > U^{+4} > UO_2^{+2} \approx Fe^{+3} > РЗЭ > H^+ > Cu^{+2} > Co^{+2} > Ba^{+2} > Na^+$

Смолы, синтезированные на основе хелатообразующих соединений, обладают весьма высокой избирательностью по отношению к катионам различных металлов. Образование хелатов в фазе ионита сильно зависит от pH и поглощение увеличивается с ростом pH раствора.

3.1.5. Экстракционные методы [14, 17–18]

Экстракция – один из наиболее эффективных методов разделения и очистки веществ, нашедший широкое применение в лабораторной практике и в промышленном производстве.

Сущность экстракционного метода очистки (или разделения) основывается на различном распределении веществ между двумя несмешивающимися между собой растворителями. Экстракционные методы одинаково хорошо применимы для выделения, как макро, так и микроколичеств вещества, т.е. при очистке оказывается возможным отделить как основной продукт, так и примесь. Данный метод применим для систем жидкость – жидкость.

Как и для любой гетерогенной равновесной системы, количественной характеристикой степени очистки вещества является его константа распределения. Величина коэффициента распределения зависит от многих факторов:

– концентрации распределяемого вещества в водной фазе,

– наличия кислот, солей, состава экстрагируемого соединения и др.

Про больших концентрациях извлекаемого элемента в водном растворе коэффициент распределения может уменьшаться из-за насыщения органической фазы. Уменьшение коэффициента распределения с ростом концентрации экстрагируемого вещества может вызываться и образованием им полимеров в водной фазе.

Состав растворов также существенно влияет на коэффициент распределения, ибо последний зависит от природы и концентрации всех веществ, участвующих в образовании экстрагируемого соединения, например, коэффициент распределения,

возрастает с увеличением концентрации аниона, вводимого в раствор в форме не экстрагируемой соли или кислоты. Добавление в водный раствор таких солей или кислот, называемых высаливателями, является удобным практическим приёмом увеличения коэффициента распределения.

Значительное влияние на коэффициенты распределения оказывает и **концентрация водородных ионов в водных растворах**.

При экстракции кислородосодержащими органическими растворителями это влияние обусловлено участием ионов водорода в образовании экстрагируемого соединения, а также связыванием части экстрагента в соединении с кислотой. Изменение pH водного раствора может менять и равновесную концентрацию анионов, входящих в состав экстрагируемой соли в случае анионов слабых кислот.

Влияние pH раствора на коэффициенты распределения особенно существенно при экстракции внутрикомплексных соединений.

Практическое значение имеет и присутствие в водном растворе посторонних ионов, не входящих в состав экстрагируемого соединения, но способных участвовать в образовании комплексных соединений с катионом экстрагируемой соли. Эффективность определяется константами устойчивости соответствующих комплексных соединений. Это обстоятельство часто используется в экстракционных процессах для разделения элементов путем связывания элемента, от которого необходимо освободиться в не экстрагируемое комплексное соединение.

Одной из наиболее важных характеристик процесса распределения элемента между двумя несмешивающимися жидкостями является его зависимость от состава и природы органической фазы. В качестве экстрагентов применяют различные кислородосодержащие органические растворители, например, эфиры, кетоны, спирты. В настоящее время большое значение приобрели фосфорорганические соединения и амины с высокой молекулярной массой.

Эти экстрагенты обычно применяют в виде растворов в различных органических разбавителях, непременным условием выбора которых является их инертность как по отношению к экс-

трагенту, так и по отношению к извлекаемому комплексу. Кроме того, иногда применяют сильные органические комплексообразователи, образующие со многими элементами внутрикомплексные соединения. В настоящее время предложены различные способы классификации экстракционных систем. Например, процессы экстракции металлов можно подразделить на экстракцию с образованием различного вида сольватов, например, комплексов солей с трибутилфосфатом; экстракцию с помощью органических кислот, солей; экстракцию оксониевых, аммониевых соединений; растворимость которых в неполярном органическом растворителе связана с образованием солей, состоящих из комплексных анионов и крупных органических или сольватированных катионов.

При сравнительно высоких значениях pH образуются комплексные катионы экстрагируемого металла, во внутреннюю координационную сферу которых включены молекулы органического соединения. При экстракции же из более кислых растворов экстрагируются соединения органических катионов с комплексными металлосодержащими неорганическими анионами.

Все виды экстракционного извлечения в той или иной степени предполагают потерю металлосодержащей молекулой или ионом сродства к воде.

Возможно, ли получить абсолютно чистые вещества?

Прежде всего, следует подчеркнуть, что в практическом смысле чистота вещества понятие относительное, зависящее от назначения вещества. Так, в быту называют чистой обычную воду и уж, во всяком случае, относят к этой категории дистиллированную воду, поскольку в многочисленных случаях ее использования такая вода ведет себя как химический индивидуум. На самом деле дистиллированная вода далеко не является чистым веществом, она содержит растворенные газы, пылинки и в небольших количествах соли и кремневую кислоту, извлеченные из стекла. Такая вода не только не может служить эталоном чистоты, но даже не может быть использована во многих ответственных работах (определение электропроводности, получение полупроводниковых материалов и т. д.).

Часто дается определение чистого вещества как физически и химически однородного материала, обладающего определенным комплексом постоянных свойств и не изменяющегося при дальнейшей очистке его самыми совершенными средствами. Однако такое определение далеко не безупречно, и оценка чистоты в сильной степени зависит от уровня развития техники. Содержание примесей в препаратах особой чистоты измеряется миллионными и миллиардными долями процента и с точки зрения практического использования такие препараты можно считать вполне чистыми. В самом деле: что значит примесь $3 \cdot 10^{-8}$%? Это значит, что один атом примеси приходится на 30 миллиардов атомов вещества.

Любая работа с веществами столь высокой чистоты требует исключительной аккуратности и самых тщательных предосторожностей против возможного загрязнения препарата. Малейший недосмотр приводит к резкому понижению чистоты препарата. Если, например, растереть препарат в агатовой ступке, содержание меди увеличивается с $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-7}$%, т. е. в 2 раза. Достаточно проводить анализ чистейшей HNO_3 или HCl на открытом воздухе (а не в боксе со специально очищенным воздухом), как содержание Ca, Mg, Fe, Ni, Pb и других примесей возрастает на целый порядок. Следует отметить, что труднее всего проводить очистку вещества от «обычных» загрязнений, которые перечислены выше. Это объясняется тем, что имеется очень много источников загрязнения кальцием, магнием, железом и подобными примесями. Лабораторная посуда, вода, пыль, находящаяся в воздухе и на спецодежде, – все это создает возможность попадания ничтожных загрязнений в очищаемый препарат. Даже использование экспериментатором косметических средств (пудра, губная помада) может привести к снижению качества препарата высокой чистоты из-за загрязнения его цинком, магнием и др.

Чем меньше допустимое количество примесей в очищаемом веществе, тем сложнее удаление этих примесей и тем больше вероятность загрязнения. В этом и кроется трудность получения веществ предельной чистоты. Когда мы подходим к удалению последних «следов» загрязнений, то сталкиваемся с удивительным фактом: чем чище становится вещество, тем сильнее меня-

ются его свойства. Известно, что полупроводниковые свойства германия проявляются только в том случае, если содержание примесей становится меньше 10^{-7}%.

В меньшей мере известен тот факт, что тщательное высушивание веществ, т, е. удаление последних следов сорбированной воды, приводит к резкому изменению физико-химических констант. Когда метиловый спирт высушили фосфорным ангидридом в течение 9 лет, то температура кипения спирта вместо 66 оказалась 120 °С. Аналогичная сушка была проведена с таким хорошо изученным веществом, как металлическая ртуть, при этом температура кипения ртути с 358 поднялась до 425 °С. Достаточно было этим препаратам на мгновение соприкоснуться с влажным воздухом, как их температура кипения вернулась к обычному значению.

Следовательно, если бы удалось найти пути получения идеально чистых веществ, не содержащих никаких примесей (в том числе и влаги), то работать с ними было бы практически невозможно. Малейшее соприкосновение с воздухом сводило бы на нет идеальную чистоту. Более того, даже если такое «идеальное» вещество хранить в запаянной ампуле, то помимо неизбежных загрязнений материалами ампулы пришлось бы столкнуться еще с некоторыми опасностями. Известно, что космические лучи, достигающие поверхности нашей планеты, приводят к некоторым ядерным процессам. Например, в чистейшем образце галлия постепенно возникала бы примесь германия. Ничтожная β-радиоактивность калия неизбежно приведет к появлению в любом соединении калия примеси кальция.

Таким образом, помимо неимоверных трудностей получения абсолютно чистых веществ, работать с ними практически невозможно, а при хранении (и даже в самом процессе очистки) в них неизбежно постепенно накапливаются примеси.

Это приводит к выводу о бесперспективности попыток получения «идеально чистых» препаратов. Однако это ни в какой степени не снимает вопроса о необходимости дальнейшего совершенствования методов получения сверхчистых веществ и достижения большей чистоты, чем возможно сегодня. Уже сей-

час предъявляются требования к снижению содержания некоторых примесей до $1 \cdot 10^{-10}$% , и нет сомнения, что эти требования будут в дальнейшем еще более возрастать.

Надо помнить и об очень серьезной проблеме, стоящей сегодня перед учеными – это контроль чистоты ультрачистых материалов. Самые совершенные методы современной техники, включая активационный анализ и масспектрометрию, далеко не всегда могут обеспечить контроль качества веществ высшей чистоты. Это связано, в частности, с тем, что заметные количества примесей могут попасть в анализируемое вещество в процессе подготовки пробы для анализа, при соприкосновении с химической посудой, при контакте с воздухом и т. д.

Чтобы полнее охарактеризовать трудности, стоящие на пути получения веществ особой чистоты, следует добавить, что при некоторых физических экспериментах требуется, чтобы применяемый препарат не только не содержал бы примесей посторонних элементов, но был бы «изотопно чистым», т. е. состоял только из одного изотопа. Требуется, например, не просто «железо особой чистоты», а «^{56}Fe ос. ч.». Естественно, что при изготовлении таких препаратов трудности неизмеримо возрастают, поскольку приходится опасаться и «изотопного загрязнения».

Резкой границы между различными методами очистки нет. Одно и то же вещество можно очищать различными методами, но приходится выбирать более оптимальный и целесообразный с учётом назначения получаемого вещества.

Например, при получении химических реактивов по существующему положению установлены квалификации «чистый» (ч.), «чистый для анализа» (ч.д.а.), «химически чистый» (х. ч.) и «особо чистый» (ос. ч.).

Реактивы квалификации **«чистый»** могут применяться в самых разнообразных лабораторных работах как учебного, так и производственного характера. Реактивы **«чистые для анализа»** предназначены для аналитических работ, выполняемых с большой точностью. Содержание примесей в препаратах ч.д.а. настолько мало, что обычно не вносит заметных погрешностей в результаты анализа. Данные реактивы могут быть использованы и в научно-исследовательских работах. Реактивы квалификации **«химически чистый»** предназначены для ответственных науч-

ных исследований, они используются также в аналитических лабораториях в качестве веществ, по которым устанавливаются титры рабочих растворов. Препараты более высокой очистки **«особой чистоты»** предназначены лишь для специальных целей, когда даже миллионные доли процента примеси являются совершенно недопустимыми. Основные потребители таких препаратов – промышленность полупроводниковых материалов, радиоэлектроника, квантовая электроника. Вещества особой чистоты делятся на три класса [19]. Класс А делится на подклассы: А1 (содержание основного вещества 99,9%) и А2 (содержание основного вещества 99,99%). Соответственно по содержанию основного вещества различают подклассы В3 – содержание основного вещества 99,999%, и соответственно В4 – 99,9999%, В5 – 99,99999%, В6 – 99,999999% . Ультра чистые вещества образуют класс С, делящийся на подклассы: С7 – содержание основного вещества 99,9999999% и соответственно С8 – 99, 99999999%, С9 – 99, 999999999%, С10 – 99,9999999999.

Существуют и другие методы классификации веществ особой чистоты, например, по суммарному содержанию определённого числа микропримесей и др.

3.2. Приемы нагревания и охлажения в неорганическом синтезе [4, 11]

Нагревание растворов в химических стаканах или колбах проводят на газовых горелках через асбестовую сетку или на электрических плитках (рис. 14). Для нагревания содержимого в круглодонных колбах используются электрические колбонагреватели, бани (песчаные, водяные, воздушные).

Нагревание в тиглях проводят в зависимости от создаваемой температуры в тигельных, шахтных и муфельных электрических печах, которые позволяют создавать температуру от 100 до 1100 ^{o}C. Для прокаливания веществ в тиглях без контроля температуры обычно используют газовую горелку. Температура при этом не превышает 400 ^{o}C. При работе с тиглями должны быть особые (с длинной рукояткой) тигельные шипцы.

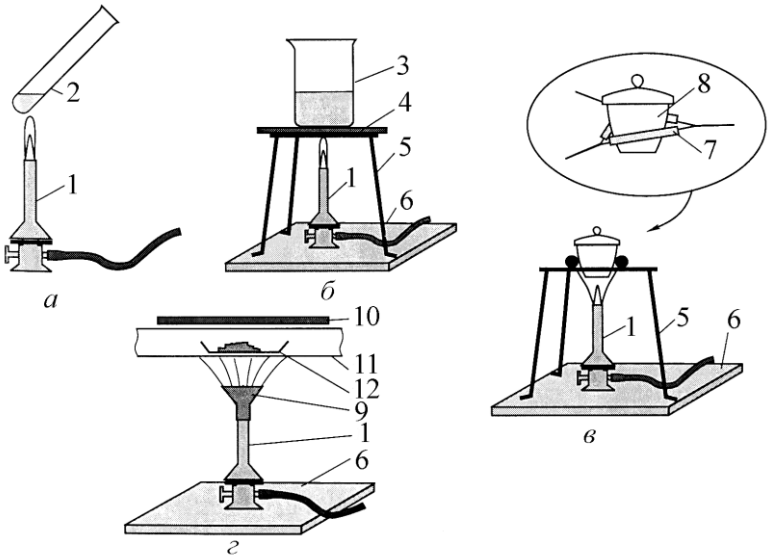


Рис. 14. Приемы нагревания:
а – в пробирках; *б* – в плоскодонной тонкостенной посуде; *в* – в тиглях; *г* – в реакционных трубках; 1 – горелка; 2 – пробирка; 3 – стакан; 4 – асбестовая сетка или стеклокерамическая пластина; 5 – треножник; 6 – теплоизолирующая подставка; 7 – треугольник; 8 – тигель; 9 – насадка «ласточкин хвост»; 10 – тепловой экран; 11 – реакционная трубка; 12 – лодочка

Нагревание смесей в реакционных трубках проводят в трубчатых электрических печах или на газовых горелках. При нагревании на газовой горелке поверх трубки устанавливают экран из жаростойкого материала (керамическую пластинку или лист асбеста, изогнутые «домиком».

В фарфоровых чашках проводят упаривание, перекристаллизацию растворов на водяных и песчаных банях, электрических плитках и в исключительных случаях на газовых горелках. Горячие фарфоровые чашки тигельными шипцами ставят на специальные керамические пластинки.

Охлаждение. Для охлаждения реакционного сосуда его погружают в баню (кристаллизатор) или химический стакан с охлаждающей смесью. В качестве охлаждающих смесей исполь-

зуют лед с водой и солью, обычно с хлоридом натрия. В зависимости от необходимой температуры можно приготовить и другие составы смесей (табл. 2).

Таблица 2

Охлаждающие смеси

Температура охладит. смеси, ºС	Охладительные смеси
–22	Na_2CO_3:NH_4NO_3:H_2O (1:1:1)
–25	NaCl:NH_4Cl + лед (2:1:5)
Δt–30	20 ч NH_4Cl + 40 ч NaCl + лед
Δt–30,7	13 ч NH_4Cl + 37,5 ч $NaNO_3$ + лед
Δt–35	100 г. NH_4NO_3 + 100 г Na_2CO_3 вода
Δt–40	41,6 г NH_4NO_3 + 41,6 г NaCl + лед
–50	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$·+ снег (1,5:1)
–14,0	NH_4Cl + $NaNO_3$ + H_2O (21:48:10)
–1,6	NH_4Cl:$NaNO_3$:H_2O (26:57:25)
–2,1	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \cdot H_2O$ + снег (20:100)
–3,5	NaCl:H_2O или снег (6% NaCl)
–4,9	NaCl:H_2O или снег (8% NaCl)
–6,1	NaCl:H_2O или снег (10% NaCl)
–9,0	NaCl + H_2O или снег (14% NaCl)
–9,8	NH_4Cl + $NaNO_3$ + H_2O (22:51:15)
–12	NH_4Cl + KNO_3 + H_2O (5:5:16)
–15,7	NaCl + H_2O или снег (22% NaCl)
Δt–18	12 ч KCl + 19,4 ч NH_4Cl + снег
–19,3	NaCl + H_2O или снег (28% NaCl)
–20	NH_4NO_3 + снег (1:1)
–21,2	30,4 ч NaCl + снег

3.3. Приёмы фильтрования, центрифугирования, высушивания [4, 6, 7, 9, 15]

Синтезируемое вещество может быть получено в виде кристаллического или студенистого осадка или коллоидного раствора. Перед фильтрованием кристаллические осадки необходимо промыть, а коллоидные скоагулировать.

При осаждении частиц коллоидного раствора, которые легко проходят через самый тонкий фильтр, их предварительно нагревают или кипятят раствор.

Осадки промывают методом декантации, т. е. сливанием жидкости с отстоявшегося осадка. Промывание с применением декантации заключается в том, что осадок, подлежащий промыванию, заливают дистиллированной водой, иногда горячей, или специально приготовленной промывной жидкостью, взбалтывают при помощи стеклянной палочки, затем дают отстояться. Просветлевшую жидкость, собравшуюся над осадком, сливают по стеклянной палочке на фильтр в воронке, но так, чтобы осадок оставался в колбе или стакане. К оставшемуся в стакане осадку приливают промывную воду и операцию повторяют. После третьего или четвертого промывания проверяют полноту отмывки. Когда отмываемые вещества не будут обнаруживаться, к осадку добавляют ещё некоторое количество воды, взбалтывают смесь и не давая отстояться, по палочке переносят на фильтр. Данную операцию повторяют, пока на фильтр не будет перенесён весь осадок.

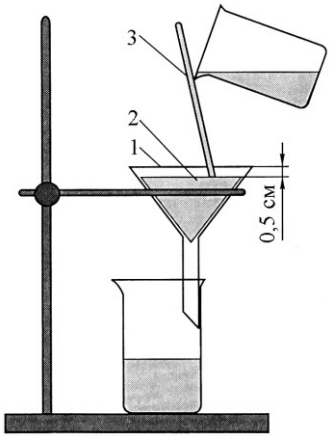


Рис. 15. Фильтрование с бумажным фильтром:
1 – стеклянная воронка;
2 – бумажный фильтр;
3 – стеклянная палочка

В практике синтеза для фильтрования применяют бумажные и стеклянные пористые фильтры. Бумажный фильтр готовят из фильтровальной бумаги разной плотности и используют при фильтровании на химической воронке или воронке Бюхнера (рис. 15, 16). Бумажные фильтры в зависимости от воронки и приёма использования изготовляют гладкими или складчатыми. Горячее фильтрование проводят через складчатый фильтр в стеклянной воронке с коротко обрезанной трубкой, помещенной в электрический или водяной обогреватель.

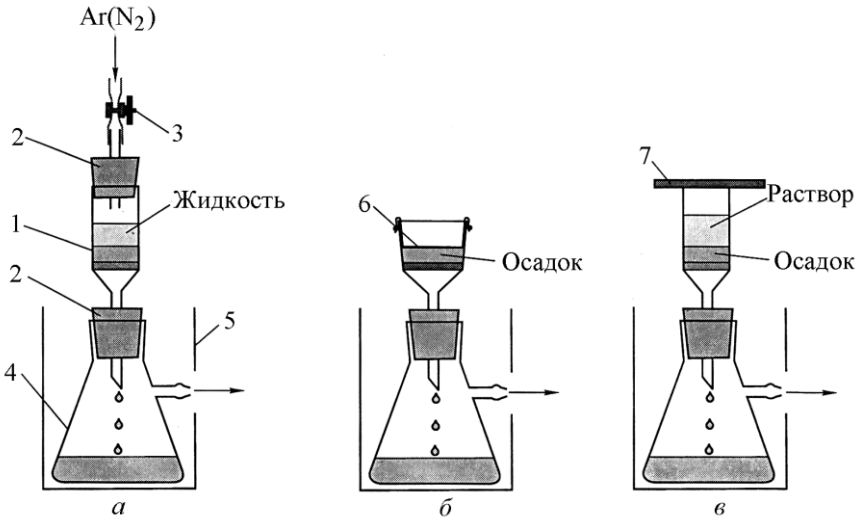


Рис. 16. Фильтрование неустойчивых на воздухе веществ: *а* – в инертной атмосфере; *б* – с мембраной; *в* – с вакуумной резиной; 1 – воронка со стеклянным фильтрующим дном; 2 – пробка; 3 – зажим; 4 – колба Бунзена; 5 – защитный сосуд; 6 – мембрана; 7 – вакуумная резина

Фильтровальная бумага маркируется по плотности:

– розовая (или черная) лента – быстрофильтрующие фильтры;

– белая лента – бумага средней плотности;

– синяя лента – плотные фильтры для отделения мелкозернистых осадков.

Стеклянные фильтры с фильтрующей пластиной из прессованного (пористого) стекла устойчивы к действию агрессивных реагентов и пригодны для фильтрования концентрированных кислот и разбавленных растворов щелочей. Фильтры выпускаются четырех типов (табл. 3).

Таблица 3

Типы стеклянных пористых фильтров

Фильтр	Размер пор, мкм	Для работы с осадками
№ 1	100–120	Крупнокристаллическими
№ 2	40–50	Кристаллическими

Фильтр	Размер пор, мкм	Для работы с осадками
№ 3	20–25	Мелкими кристаллическими
№ 4	4–10	Очень мелкими кристаллическими

Загрязнённые стеклянные фильтры очищают соответствующими растворителями и водой. Нельзя промывать фильтры концентрированными растворами щелочей – под их действием фильтрующие пластинки разрушаются. Стеклянные фильтры не выносят и механического воздействия.

Для ускорения фильтрования процесс проводят под уменьшенным давлением на воронке Бюхнера и колбе Бунзена. *(Фильтрование под пониженным давлением всегда проводят в защитной маске или защитных очках. Колба Бунзена должна быть закрыта защитным кожухом, сеткой или помещена в холщевой мешок)*. Раствор со взмученным осадком переносится на воронку Бюхнера по стеклянной палочке, равномерно распределяется на поверхности фильтра и включается насос. Фильтрование считается законченным, если на конце воронки не появляются новые капли раствора.

Фильтрование неустойчивых на воздухе веществ. Фильтрование проводят на стеклянных воронках, следя за тем, чтобы вещество всё время находилось под слоем жидкости. Воронку закрывают пробкой с трубкой, пережатой зажимом, подключенной к подушке с сухим аргоном или азотом и включают насос. После завершения фильтрования воронку с веществом, закрытую пробкой помещают в сухую камеру и переносят вещество с фильтра в бюкс.

Центрифугирование и отделение студенистых осадков. Студенистые осадки сразу же забивают любой фильтр. Для их отделения и промывания без предварительного коагулирования используют центрифугирование, которое проводят в специальных пробирках стеклянных или пластмассовых. После центрифугирования раствор можно легко слить с осадка, и если нужно, промыть осадок (налить в центробежную пробирку промывную жидкость, взмутить осадок) и повторить центрифугирование.

Высушивание. После отделения твердого вещества от раствора следует стадия высушивания. Высушивание проводят в сушильном шкафу при температуре 60–80 ^{o}C до постоянной массы, определяемой периодическим взвешиванием, охлаждённого в эксикаторе продукта.

Кристаллогидраты высушивают на воздухе или в эксикаторе с водоотнимающим реагентом, при этом подбирают такой реагент, который при высушивании не отнимает кристаллизационную воду.

Осушители. Для осушки газов используют ***синтетические цеолиты, оксид алюминия, силикагель, серную кислоту***, с помощью которых можно осушивать: HCl, SO_2, Cl_2, CO, N_2O, N_2, O_2, H_2; нельзя осушивать: HBr, HJ, NO_2, HCN, CN_2, H_2S, C_2H_2, NH_3, CH_3NH_2 и др.

Хороший осушитель хлорид кальция, с помощью которого можно эффективно осушивать газы HCl, Cl_2, SO_2, однако если хлорид кальция загрязнён карбонатом, то может быть загрязнение газов углекислым газом.

Перхлорат магния (ангидрон) чрезвычайно эффективный нейтральный осушитель почти для всех газов (но наличие в газах органических примесей может привести к взрыву).

Едкие щелочи, безводные – эффективный осушитель (для – NH_3, NH_2^-, инертных газов, O_2, H_2 и др.).

Оксид фосфора **(V)** – самый эффективный из всех осушителей, однако сложное обращение, высокая опасность (используют для осушки инертных газов, O_2, NO, насыщенных углеводородов).

3.4. Приемы идентификации веществ в неорганическом синтезе [4, 19–21]

Исследование химических свойств. Для изучения химических свойств берут 0,1 г сухого вещества или 1–2 мл раствора, добавляют раствор реагента и наблюдают происходящие изменения.

Микроскопическое исследование. Кристаллические вещества кроме окраски характеризуются своей формой, что может помочь при идентификации полученных соединений, особенно в

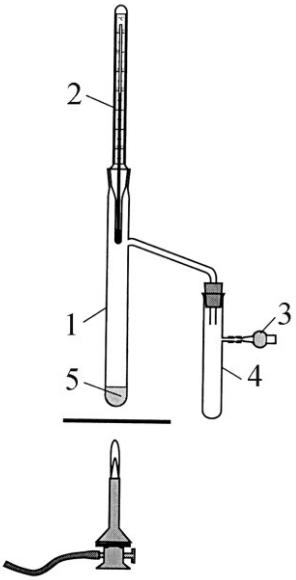


Рис. 17. Прибор для микроперегонки и определения температуры кипения: 1, 4 – пробирки Вюрца; 2 – термометр; 3 – хлоркальциевая трубка; 5 – перегоняемая жидкость

многофазных смесях. Вещество помещают на предметный столик микроскопа и рассматривают кристаллы.

Определение температур плавления и кипения. Исследуемое вещество твердое или жидкое помещают в длинный капиляр на высоту 1–1,5 см, к которому прикрепляют термометр с помощью резинового кольца и опускают в пробирку с высококипящей прозрачной жидкостью, например концентрированной серной кислотой. Содержимое пробирки осторожно нагревают пламенем горелки через асбестовую сетку или керамическую пластинку и наблюдают за изменением агрегатного состояния вещества в капилляре. При плавлении вещество становится прозрачным, а при кипячении внутри жидкости появляются поднимающиеся пузырьки газа. Для определения температуры кипения с одновременной перегонкой жидкости можно использовать прибор для микроперегонки (рис. 17).

Определение плотности жидкости. Важным химическим свойством является плотность вещества, которую определяют ареометром с разными диапазонами измерения или весовым методом определяя плотность жидкости пикнометром. С помощью пикнометра можно определить также и плотность твердого вещества.

3.5. Способы хранения веществ

Не разрешается хранение реактивов в кабинетах в больших количествах.

Полученное вещество в синтезе должно быть тщательно очищено, установлен состав и определена формула.

Нельзя хранить рядом друг с другом:

– твёрдые окислители, образующие с горючими веществами пожаро- и взрывоопасные смеси – гипохлориты, перхлораты, хлораты, перманганаты, нитраты, хроматы, дихроматы, пероксиды металлов;

– жидкие окислители, неорганические кислоты и дымящие неорганические вещества кислотного характера (серная, соляная, азотная, хлорная к-ты, олеум, 30% пероксид водорода, бром, тионилхлорид, сульфурилхлорид и т.п.) дымящие вещества необходимо хранить в вытяжных шкафах;

– сжатые, сжиженные и растворенные газы. Горючие и взрывоопасные газы – ацетилен, водород, пропан, бутан – следует хранить отдельно от газов, поддерживающих горение – кислорода, воздуха, хлора. Допускается совместное хранение горючих газов с инертными и негорючими газами: аргоном, гелием, азотом, диоксидом углерода и т. п.;

– вещества, воспламеняющиеся либо при контакте с воздухом или водой, либо при незначительном нагревании – щелочные и щелочноземельные Ме, пирофорные металлы, карбиды, силициды, гидриды щелочных и щелочноземельных Ме, белый фосфор требуют особых мер хранения.

При проведении лабораторных синтезов получают сравнительно небольшие количества веществ. Для длительного хранения веществ активных, легко взаимодействующих с газами атмосферы, удобны пробирки для запаивания, имеющие заранее подготовленную перетяжку. Вещество помещают в пробирку и заливают по линии АВ (рис. 18). Менее активные вещества можно хранить в обычных пробирках закрытых пробкой.

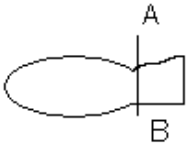


Рис. 18. Пробирка для хранения веществ

Очень гигроскопичные вещества, например $FeCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ после получения желательно запаивать в стеклянных трубках, в которых вещество получали. Некоторые легкоплавкие металлы, серу, селен, теллур можно хранить в виде палочки, отлив их в лодочке или засосать в расплавленном состоянии в стеклянную трубку. После застывания вещества трубку осто-

рожно разбивают или нагревают до 200–300 °С и помещают в холодную воду для разрушения стекла.

Остатки Li – обрезки растворяют в холодной воде в вытяжном шкафу, а затем добавляют этилового спирта, в котором Li лучше растворяется.

Отходы Na – немедленно уничтожают, заливая их в фарфоровом стакане небольшими порциями этилового спирта до полного растворения.

Отходы К – уничтожают, заливая их смесью равных количеств эфира и безводного изопропилового спирта.

– Металлоорганические соединения образуют отдельную группу хранения в связи с особенностями их тушения.

– Легко воспламеняются твёрдые вещества: красный фосфор, нитроцеллюлоза и др., поэтому хранят их, помещая сосуд с соединением в жестяную банку, заполненную асбестом.

– Сильные яды – цианиды, соединения мышьяка, метанол – хранят отдельно в соответствии со спец. инструкциями.

В лаборатории синтеза допускается хранить нелетучие, непожароопасные и малотоксичные твёрдые вещества и водные растворы, титрованные растворы кислот, щелочей, наборы реактивов для качественного химического анализа. Склянки с конц. HCl, H_2SO_4, HNO_3, а также с хромовой смесью следует держать раздельно друг от друга в вытяжном шкафу на керамических или эмалированных поддонах с песком или в фарфоровых стаканах.

При проведении работ в вытяжном шкафу с повышенной пожароопасностью склянки с кислотами следует временно из шкафов убрать.

Нельзя хранить дымящие минеральные кислоты в нижних невентилируемых секциях вытяжных шкафов.

Банки стеклянные, полиэтиленовые из лужёного или оцинкованного железа применяют исключительно для фасовки твёрдых сыпучих веществ, не реагирующих с материалом тары.

Банки закрывают корковыми пробками, полиэтиленовыми или навинтованными карболитовыми и другими крышками из пластмассовых материалов с картонной или бумажной прокладкой.

Склянки и флаконы полиэтиленовые используют для фасовки жидких и твёрдых реактивов и препаратов, имеющих низкую температуру плавления.

В зависимости от квалификации реактива на тару наклеивают этикетку определенного цвета.

Х.Ч. – красную, Ч.Д.А. – синюю, чистую – зелёную, особо чистую – жёлтую. Для всех других применяют этикетку светло-коричневого цвета.

На склянку с особо огнеопасным, взрывчатым, взрывоопасным реактивом наклеивают этикетку с надписью: огнеопасно, яд, взрывоопасно.

– Склянки с притертой пробкой и с колпаком требуются для H_2SO_4, HNO_3, HCl, CH_3COOH, SO_3, NH_3, Br_2 р-ра J_2, хромовой смеси. Концентрированные растворы $KMnO_4$ $K_2Cr_2O_7$, $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$ лучше держать в склянках с притертой пробкой.

– Нельзя в стеклянных склянках с притертыми пробками хранить растворы щелочей, соды, поташа, растворимого стекла.

– Если в банке остается немного реактива, его можно пересыпать в небольшую тару.

Глава 4. Основные методы синтеза неорганических веществ [1–7, 9, 10, 15, 16]

4.1. Получение металлов

Современная металлургия получает более 75 металлов и многочисленные сплавы на их основе. В промышленности при получении металлов используются различные методы: пирометаллургия, металлотермия, электрометаллургия (электролиз расплавов и электролиз растворов), гидрометаллургия, методы термического разложения. В основе получения всех металлов лежит процесс восстановления катионов металлов, т.е. необходимо вернуть катиону металла электроны и перевести его в Me°.

К основным способам получения металлов относятся:

1. ***Восстановление металлов:***

– металлотермия (восстановители – активные металлы: щелочные, щелочноземельные, магний, алюминий и др.);

– пирометаллургия (восстановители – H_2, Si, C, B);

– электролиз расплавов и растворов (восстановитель – электрический ток на катоде);

– гидрометаллургия (восстановители металлы, стоящие после Al до H).

2. ***Термическое разложение солей, оксидов.***

К **наиболее распространенным методам** получения металлов относятся следующие:

– ***металлотермические;***

– ***восстановление оксидов водородом*** – наиболее доступный метод получения металлов (недостаток метода в том, что получаемые металлы нередко насыщаются водородом, а щелочные, щелочноземельные и некоторые другие образуют при нагревании гидриды);

– ***восстановление оксидов в ходе физико-химических процессов порошковой металлургии;***

– ***восстановление галогенидов водородом;***

– ***электролиз расплавов и растворов при катодном процессе;***

– ***восстановление солей порошкообразными металлами и амальгамами*** при комнатной температуре из растворов и расплавов;

– ***термическое разложение галогенидов*** и других соединений.

Восстановление металлов проводится из оксидов или солей, чаще всего из сульфидов т.к. минеральное сырье либо оксиды, либо сульфиды металлов.

4.1.1. Металлотермические методы получения металлов

Металлотермические процессы впервые подробно исследованы в 1859 г. Н. Н. Бекетовым. Металлотермические методы получения металлов основаны **на восстановлении оксидов, галогенидов** и некоторых других соединений этих металлов более активными металлами при высоких температурах. Наибольшее

практическое значение имеет восстановление оксидов. При комнатной температуре оно практически не идет, а наблюдается обычно только при температуре плавления компонентов. Для начала реакции требуется инициирование с помощью специальной зажигательной смеси. Дальнейшее протекание процесса обеспечивается за счет теплового эффекта самой реакции. В некоторых случаях выделяющейся теплоты недостаточно, тогда исходную реакционную смесь дополнительно нагревают.

Для эффективного проведения процесса металлотермического восстановления оксидов должны соблюдаться следующие основные условия:

– количество теплоты, выделяющейся при реакции, должно быть достаточным для нагревания реакционной смеси до температуры, превышающей температуру плавления, как восстанавливаемого оксида металла, так и образующегося продукта;

– температуры плавления продуктов реакции должны быть меньше температуры, достигаемой при реакции;

– необходимо использовать безводные оксиды (для предотвращения разбрызгивания продуктов реакции;

– восстанавливаемый оксид и восстановитель (например, металлический алюминий) следует вводить в реакцию в мелкодисперсном состоянии. Если крупинки оксидов или металла-восстановителя имеют большие размеры, скорость реакции снижается, и выделяющейся теплоты может оказаться недостаточно для расплавления, вследствие чего реакция прекратится. С алюминиевой пудрой реакция протекает с большой скоростью, что может привести к выбросу смеси;

– для снижения температуры плавления образующегося оксида алюминия (Т пл. = 2044 °С) в реакционную смесь добавляют оксид кальция для связывания оксида алюминия и перевода его в шлаки, температура при этом снижается до 1400 °С.

Металлотермический метод получения металлов из их оксидов складывается из следующих операций: подготовка исходных веществ и реактора, приготовление зажигательной смеси, заполнение реактора шихтой и зажигательной смесью, поджигание зажигательной смеси, проведение реакции и разделение продуктов реакции.

Подготовка исходных веществ:

Все вещества, необходимые для реакции, а также реактор (корундовый или глиняный тигель высушивают в муфельной печи при 150–200 °С. Оксиды, прочно удерживающие следы влаги, тоже прокаливают в муфельной печи. После высушивания их растирают до порошкообразного состояния и отделяют на сите от неразмельченных частичек.

Восстанавливаемые оксиды должны по возможности содержать меньше примесей, восстановление которых также вероятно, поскольку получаемый металл загрязняется соответствующими продуктами.

Подготовленные исходные вещества взвешивают на технических весах и тщательно перемешивают.

Приготовление зажигательных смесей:

Зажигательную смесь можно приготовить путём смешения порошкообразного алюминия или магния с пероксидом бария, бертолетовой солью или нитратом калия:

1. 9 г растертого пероксида бария смешивают с 1 г порошкообразного алюминия или 1 г тонкого порошка магния;

2. 4 г растертого пероксида бария смешивают с 1 г порошкообразного алюминия и 0,7 г растертой в порошок бертолетовой соли;

3. 3 г растертой калийной селитры и 1,3 г алюминиевой пудры.

Тигель заполняют на 3/4 смесью оксида и восстановителя, уплотняют, делают в смеси небольшое углубление, насыпают сверху тонким слоем зажигательную смесь. Вставляют в углубление ленту магния, и затем углубление заполняют зажигательной смесью в форме горки. Тигель ставят в банку с песком. (*Синтез рекомендуется проводить в вытяжном шкафу, стол которого покрыт кафелем, вблизи не должно быть легковоспламеняющихся материалов. Работу следует проводить в защитных очках или с защитным экраном, так как возможно разбрызгивание раскаленных частиц).*

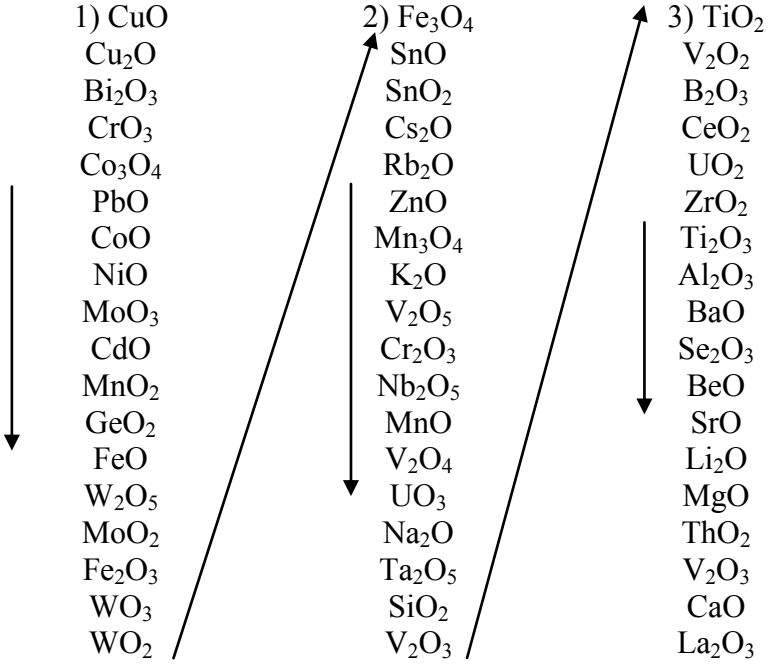
Разделение продуктов реакции:

По окончании реакции (примерно через 5 мин.) тигель охлаждают, разбивают его и королек металла отделяют от шлака.

Если кусочки полученного металла остаются в шлаке, то последний разбивают и отделяют металл (можно использовать магнит).

Металлотермические реакции протекают с выделением большого количества теплоты. В связи, с чем нужно учитывать устойчивость оксидов при нагревании [6, 7].

Ряд прочности оксидов



Прочность оксидов увеличивается от CuO до La_2O_3 (вначале первый столбик, за ним второй и третий).

В ряду оксидов устойчивость растёт: $Au_2O_3 \rightarrow Ag_2O \rightarrow CuO \rightarrow PbO \rightarrow FeO \rightarrow V_2O_5 \rightarrow SiO_2 \rightarrow TiO_2 \rightarrow Ag_2O_3 \rightarrow MgO \rightarrow CaO$.

Возможность протекания процессов зависит от соотношения изобарно-изотермических потенциалов конечных и начальных продуктов реакции, чем больше их разница, тем вероятнее протекание реакции. Чем меньше значение ΔG^0_{298} оксида, т. е. чем отрицательнее эта величина, тем устойчивее оксид и тем сильнее восстановительная способность свободного металла.

В качестве металлов-восстановителей можно использовать любой металл, стоящий в ряду активности металлов до водорода. При этом самыми активными металлами восстановителями являются щелочные, щелочноземельные, магний, цинк, алюминий, РЗЭ.

Однако на практике применяется самый дешевый из перечисленных металлов **алюминий** – малолетучий и не дорогой металл (редко используют лантанотермию или в роли восстановителя - щелочные металлы т. к. процесс становится очень дорогим). Реакция образования его оксида сильно экзотермична, что позволяет вести синтез металлов только путем инициирования их зажигательной смесью, без дальнейшего нагревания продуктов реакции.

Алюминотермические реакции были открыты Н. Н. Бекетовым в 1856 г., а затем в 1896 г. – В. М. Гольдшмидтом.

Сейчас эти реакции используются на практике довольно широко.

Особенности алюминотермических реакций:

1) довольно высокая t° шлака (Al_2O_3 плавится при 2044^0), теплоты должно выделяться много;

2) необходимо готовить зажигательную смесь (пероксид бария, лента магния);

3) алюмотермию в промышленности проводят в разборных тиглях, которые используют многократно.

Из полученного в ходе синтеза Al_2O_3 делают кирпичи, стёкла. Печи выкладывают кирпичом из Al_2O_3. Такие печи дольше работают их устойчивость в 10 раз выше, чем обычных печей.

Получение металлов восстановлением металлами

1. Получение щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) восстановлением хроматов, молибдатов, вольфраматов в глубоком вакууме в кварцевой трубке при 700–1000 °С.

$$2Me_2CrO_4 + Zr \xrightarrow{t^\circ} 4Me + Zr(CrO_4)_2$$

порошок

2. Получение щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba), Be, Mg методом алюмотермии, в вакууме, при 1000–1500 ºС.

$$3MeO + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 3Me + Al_2O_3$$

Установку открывать в атмосфере CO_2 или аргона.

3. Получение редкоземельных металлов в трубчатой печи:

$$2CeCl_3 + 3Ca \xrightarrow{t = 650–700} 2Ce + 3CaCl_2$$

Добавляют йод для отделения королька Ce от шлака, йод реагирует с кальцием.

$LaCl_3 + 3K \xrightarrow{t} La + 3KCl$ ступенчатое восстановление в вакууме при добавке калия (установка из стекла – «супримакс»).

4. Получение других металлов:

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 2Cr + Al_2O_3$$

$$3Mn_3O_4 + 8Al \xrightarrow{t^\circ} 9Mn + 4Al_2O_3$$

$$3MoO_2 + 4Al \xrightarrow{t^\circ} 3Mo + 2Al_2O_3$$

(Al – брать не пудру, где он окислился и много Al_2O_3, а в виде крупинок ровно по расчёту, но не больше).

Можно использовать в качестве восстановителей металлы: кальций, цинк и др.:

$$V_2O_5 + 5Ca \xrightarrow{t = 900–950\ ^\circ C} 2V + 5CaO$$

Нагревание смеси проводить с добавкой $CaCl_2$ в закрытом железном тигле.

$$WO_3 + 3Zn \xrightarrow{t = 500–520} W + 3ZnO$$

Нагревание смеси проводить с трёхкратным количеством цинка в фарфоровом тигле.

Получение металлов: Ti, Zr, Hf, Th восстановлением кальцием, проводится в сварных железных тиглях при 1200 °С :

$$MeO_2 + 2Ca \xrightarrow{t = 1200} Me + 2CaO$$

Получение металлов восстановлением их хлоридов

Некоторые металлы почти невозможно получать из их оксидов, так как последние очень устойчивы к водороду и металлам-восстановителям. Применять в этих условиях для восстановления углерод тоже нельзя, поскольку образуются карбиды. Такие металлы получают либо электролизом, либо восстановлением щелочными металлами или магнием их галогенидов.

Благоприятные условия для синтеза возникают в тех случаях, когда металл-востановитель и металл, получаемый из хлорида, имеют невысокие температуры плавления и при реакции находятся в жидком состоянии.

При получении металлов из хлоридов лучше всего применять цезий. Однако практическое применение нашли более доступные металлы: калий, натрий, кальций, которые легкоплавки и с большинством металлов не образуют интерметаллических соединений.

Используя их, можно получать из хлоридов торий, титан, цирконий, скандий, марганец и некоторые другие металлы. В промышленности для получения титана в качестве восстановителя применяют магний.

Обычно реакцию восстановления проводят при повышенном давлении в запаянных толстостенных кварцевых трубках или при обычном давлении, пропуская пары хлорида над раскаленным при t=красного каления металлом-восстановителем.

$$MeCl_4 + 4Na \xrightarrow{t = \text{кр. каления}} Me + 4NaCl$$ в сварном железном баллоне

$$MeCl_4 + 2Mg \xrightarrow{t^\circ} Me + 2MgCl_2$$ в атмосфере аргона

$$Na_2MeF_6 + 4Na \xrightarrow{t = 1200} Me + 6NaF$$ в сварном железном баллоне

$$K_2NbF_7 + 5Na \xrightarrow{t^\circ} Nb + 2KF + 5NaF$$

$$K_2TaF_7 + 5Na \xrightarrow{t^\circ} Ta + 2KF + 5NaF$$

Если восстановитель и получаемый металл имеют высокие температуры плавления, то они могут образовать твёрдый раствор (интерметаллическое соединение). Атомы получаемого металла постепенно диффундируют внутрь восстановителя. Атомы восстановителя, диффундируют на поверхность, реагируют с хлоридом. Если металл-восстановитель и восстанавливаемый металл-компонент хлорида образуют твёрдый раствор, то удалить из полученного сплава восстановитель достаточно трудно. Это удается лишь при длительном нагревании.

Для восстановления галогенидов вместо металла-восстановителя можно применять и их гидриды, которые более реакционноспособны, и при их использовании требуется меньший нагрев. С этой целью часто применяют CaH_2.

Методы порошковой металлургии используют, когда необходимые материалы и изделия нельзя получить путем плавки либо, когда процесс спекания экономически более выгоден. Этим методом получают тугоплавкие металлы, карбидные твердые сплавы, пористые материалы, композиции из несплавляющихся металлов. Так, сверхтвёрдые сплавы (например, победит) получают спеканием карбидов вольфрама и титана с порошкообразным кобальтом.

При получении образцов методом порошковой металлургии порошкообразный металл сначала прессуют, обычно на гидравлическом школьном прессе в специальной пресс-форме. Заготовка имеет вид круглой шайбы диаметром не более 6–8 мм (иначе она не будет обладать достаточной механической прочностью).

Сделанную заготовку в лодочке помещают в трубчатую печь. После вытеснения воздуха водородом заготовку прокаливают в токе водорода при определенной температуре, меньшей температуры плавления взятого металла. В результате происходит

спекание частиц металла. Повышение температуры восстановления вызывает укрупнение кристаллов, т.е. уменьшение их поверхности. Внутренняя структура частичек металла при этом делается упорядоченной и более устойчивой, в результате чего химическая активность металла снижается. При этом объём заготовки уменьшается, постепенно исчезают поры, металл получается в компактном состоянии.

Композиции порошковой металлургии широко применяют в промышленности: например, из смеси вольфрама и серебра изготавливают контакты электрических прерывателей, из смеси меди и угля – щетки для электромоторов, токоснимателей (для трамваев и троллейбусов).

В случае металлотермии как правило получить чистые металлы не удается, а дальнейшая очистка, требует затрат времени, энергии, что приводит к нерентабельности метода.

Металлотермию следует применять только в тех случаях, когда другие методы не в полной мере выполняют поставленные задачи.

Более выгодно применение восстановителей, находящихся в другом агрегатном состоянии или в газообразном или жидком, т.к. продукты окисления, появляющиеся в результате проведения восстановления металла из оксидов, легко удаляются из зоны реакции, смещая равновесие в сторону получения металла.

Возможно, применение восстановителей и в твердом состоянии, если продукты реакции получаются в газообразном или жидком состоянии.

4.1.2. Получение металлов путем восстановления оксидов водородом

Наиболее перспективным методом получения чистых металлов является способ, основанный на применении газообразных восстановителей при получении металлов из оксидов.

Водород в термодинамическом отношении (в состоянии равновесия) относительно слабый восстановитель, но на практике им можно восстановить довольно прочные оксиды. Объясняется

это тем, что реакции восстановления водородом оксидов являются гетерогенными. Вследствие этого создаются условия для смещения равновесия в сторону получения металлов за счет удаления из системы паров воды (один из продуктов реакции).

Используя этот метод, на практике получают различные металлы: Cu, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Mo, W, Fe, Co, Ni. Непрочные оксиды (серебра, ртути, некоторых платиновых металлов) при нагревании в атмосфере водорода могут взрываться. Это происходит вследствие быстрого выделения кислорода при разложении оксида и образования гремучей смеси $O_2 + H_2$.

При решении вопроса о том, возможно ли восстановление оксида водородом до металла, следует учитывать еще и скорость установления равновесия, особенно при невысоких температурах. Чем медленнее устанавливается равновесие реакции, тем больше времени потребуется затратить для получения металла. Иногда получить металл совсем не удается, хотя термодинамически реакция восстановления вероятна.

Некоторые оксиды (CrO_3, MoO_3, MnO_2, WO_3), не восстанавливаются водородом до металла. Объясняется это тем, что они содержат элементы, способные существовать в разных степенях окисления, поэтому восстановление протекает ступенчато. Вначале получаются оксиды с промежуточной степенью окисления, а затем восстановление идет до металлов. Например, при восстановлении V_2O_5 образуются последовательно V_2O_4 , V_2O_3 , VO. Получение металла из VO протекает при температурах выше 1700 ^oC.

Количество водорода, требуемое для восстановления оксида до металла, вычисляют не из уравнения, а на основе константы равновесия (по ней определяют процент использования водорода). Сильно прокаленные оксиды, имеющие крупнокристаллическую структуру, вступают в реакцию с водородом труднее, чем мелкодисперсные. При малой величине поверхности соприкосновения для более полного использования H_2 его нужно пропускать медленнее.

Все примеси, находящиеся в оксиде, при восстановлении водородом переходят в получаемый металл. Оксиды-примеси тоже восстанавливаются водородом; металл при этом загрязняется

восстановленными продуктами. Если оксиды не реагируют с водородом (например, B_2O_3, MnO_2, Al_2O_3), то переходят в получаемый металл. Удалить оксиды-примеси из порошкообразного металла очень трудно, поскольку они находятся в мелкодисперсном состоянии.

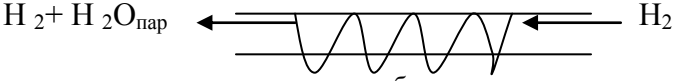
Большинство металлов, получаемых описанным методом, прочно удерживает следы растворенного кислорода, который может удаляться только при плавлении металла в атмосфере сухого водорода. Однако, после такой переплавки в металле остается некоторое количество растворённого водорода, удалить который можно только повторной длительной выдержкой расплавленного металла в глубоком вакууме.

Получение восстановлением водородом приводит к образованию:

$MeO + H_2 \rightarrow Me + H_2O$

Это реакции гетерогенные и знак равенства не следует ставить

$$K = \frac{\lceil H_2O]_{пар}}{H_2}$$



$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ $\quad K_{равн} = 10^{-5-10}$

Есть оксиды, которые практически не восстанавливаются $K_p = 10^{-10-30}$, а в состоянии равновесия будет мало воды и много водорода.

Водород не очень сильный восстановитель, но прочные оксиды он все-таки восстанавливает, т.к. реакции гетерогенные и за счет этого можно смещать равновесие.

1) $FeO + H_2 \xrightarrow{t_1,\ H_2O} Fe + H_2O$

пропускают водород

2) $FeO + H_2O +$ следы палладия $+ H_2 \xrightarrow{t_1}$ восстановление происходит быстрее, чем в I случае

$$FeO+H_2 \xrightarrow{H_2O,\ Pd,\ t_1} Fe+H_2O$$

Видимо палладий является центром механизма восстановления, он хорошо растворяет водород.

При получении металлов из оксидов путём восстановления их водородом необходимо пользоваться рядом напряжений не для растворов, а для расплавов.

Подгруппа Cu, Ag, Au: Оксиды серебра и золота при нагревании с H_2 могут дать взрыв, т.к. они разлагаются при небольшом нагревании, вследствие чего данный метод неприменим.

Подгруппа – из щелочных металлов: Li, Na, K, Rb, Cs:

Оксид лития более прочный оксид, прочность к оксиду цезия убывает.

Начиная с калия можно получать металлы восстановлением оксидов и пероксидов H_2 , но никто пока не получал, t^0 – высокие, получается металл, он испаряется и соединяясь с парами воды вновь реагирует с ней.

II группа Zn, Cd, Hg

При нагревании $HgO+H_2$ может произойти взрыв образующейся гремучей смеси. Zn в атмосфере 400° испаряется, его получается мало, т.к. он частично окисляется парами воды.

Be, Ca, Sr, Ba – не восстанавливаются ни при каких условиях водородом.

III группа Ga, Jn, Tl

Ga_2O_3, TlO – легко восстанавливаются водородом. Остальные элементы дают прочные оксиды. Самые прочные оксиды лантаноидов водородом не восстанавливаются.

IV гр. Ge, Sn, Pb –их оксиды хорошо восстанавливается H_2

В группах прочность оксидов сверху вниз уменьшается, т. к. ослабление силы связи между ионами, атомами связано с увели-

чением радиуса атомов это ведёт к уменьшению прочности связи.

Оксиды других элементов не восстанавливаются H_2.

Углерод восстанавливается H_2:

$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$

$$K_{p\ при\ 830^0 C.} = \frac{[H_2O] \cdot [CO]}{[CO_2] \cdot [H_2]} =$$

Но при таких условиях восстановительные свойства оксида углерода и водорода одинаковы! Если же t° выше 830 °С, то Н – водород будет выступать более сильным восстановителем и его будет меньше, а если t° ниже 830 °С, то СО будет более сильным восстановителем.

Из оксида кремния SiO_2 кремний водородом не восстанавливается, так как SiO_2 восстанавливается до SiO, который обладает не большой летучестью и испаряясь разлагается на: $SiO \rightarrow SiO_2 + Si$.

<u>V группа: As, Sb, Bi</u> – оксиды их хорошо восстанавливаются водородом, но AsH_3 – летуч.

Нельзя получать восстановлением водородом: **P, V, Nb, Ta,** так как, например, V_2O_5 восстанавливается H_2 только до VO и то при высоких t^0 (~1700^0С). Получение ванадия возможно, но при еще больших t^0 и повышенном давлении. В то же время VCl_3 или VCl_4 восстанавливается водородом до металла.

<u>VI группа: оксиды Mo, W</u> – хорошо восстанавливаются водородом.

Оксид Cr очень трудно восстанавливается $K_p = 10^{-8-10}$ и надо очень много водорода для данного процесса, при этом водород должен быть сухой. Для получения 2–3 г. хрома надо 20–30 л водорода.

Водород в качестве восстановителя используют для получения редких металлов.

Элементы: S, Se, Te, P_0 – по разному восстанавливаются H_2, оксиды SO_2 и SO_3 – с H_2 – могут дать взрыв, а Se с водородом образует селенид – вследствие чего этот метод не удобен для получения данных элементов.

VII группа: T_c -технеций, Re – рений можно получить восстановлением их оксидов H_2, а фтор, хлор, бром, иод из их оксидов легко восстанавливаются водородом, но все оксиды взрывают.

MnO_2 – не прочный оксид, если t = 420–430° он разлагается до Mn_2O_3, если t = 930–950°, то образуется Mn_3O_4. Таким образом, Mn данным методом получить нельзя! MnO не восстанавливается водородом. Для получения 1 г. Mn надо миллионы литров водорода, но и то, как только образуются следы воды, то восстановление MnO не будет осуществляться.

VIII группа: Fe, Co, Ni – хорошо восстанавливаются водородом из их оксидов. Оксиды платиновых металлов легко восстанавливаются H_2, но взрывают в атмосфере водорода.

С помощью восстановления водородом можно получить достаточно чистые металлы. При восстановлении водородом оксидов наряду с металлом образуется вода:

$$MeO + H_2 \xrightarrow{t^\circ} Me + H_2O$$

$$FeO + H_2 \xrightarrow{t=475–1500} Fe + H_2O$$

$$CoO + H_2 \xrightarrow{t=475–1500} Co + H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t=700–1500} 2Cr + 3H_2O$$

$$SnO + H_2 \xrightarrow{t=700–1500} Sn + H_2O$$

$$PbO + H_2 \xrightarrow{t=500–1000} Pb + H_2O$$

$$Ga_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t=500–1000} 2Ga + 3H_2O$$

$$Jn_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t=500–1000} 2Jn + 3H_2O$$

$$Tl_2O + H_2 \xrightarrow{t=500–1000} 2Tl + H_2O$$

$$ZnO + H_2 \xrightarrow{t=500–1500} Zn + H_2O$$

$$CdO + H_2 \xrightarrow{t=500–1500} Cd + H_2O$$

$$2Cu_2O + H_2 \xrightarrow{t=500–1500} 2Cu + H_2O$$

Вследствие этого данный метод применим только для получения металлов, не реагирующих с водой и не способных к образованию солеподобных гидридов.

Восстановление многовалентных оксидов

Данный процесс восстановления идет ступенчато:

$MeO_2 \rightarrow Me_2O_3 \rightarrow Me_3O_4 \rightarrow MeO$

Легче идет восстановление высших оксидов многовалентных элементов: **CrO_3, Fe_2O_3, Fe_3O_4 ,** например:

$$3Fe_2O_3 + H_2 \xrightarrow{t=475–1500} 2Fe_3O_4 + H_2O$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \xrightarrow{t} 3FeO + H_2O$$

$FeO + H_2 \xrightarrow{t} Fe + H_2O$, если концентрацию H_2 увеличить, то осуществляется процесс получения железа.

С понижением валентности прочность оксидов увеличивается.

Воду как и сам оксид ($2MeO \rightarrow 2Me + O_2$) при высоких t^0 можно рассматривать как соединение, находящееся в состоянии диссоциации.

$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

Следовательно, пары воды могут выступать в качестве окислителя металла и в качестве восстановителя оксида:

$MeO + H_2 \rightleftarrows H_2O + Me$ т. е. возникает равновесие.

Смещение равновесия определяется прочностью молекул воды.

Если давление кислорода, образующегося при диссоциации оксида больше по сравнению с парциальным давлением кислорода, образующегося из паров воды, то равновесие будет смещено в сторону восстановления оксида. Некоторые оксиды (Pb, Cu) легко восстанавливаются водородом, и почти весь водород идет на восстановление оксидов. В случае восстановления оксида железа (II) только половина водорода используется на восстановление оксидов.

$$3Fe_2O_3 + H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} 2Fe_3O_4 + H_2O \quad \xrightarrow{t = 1538} \quad Fe$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} 3FeO + H_2O \quad \xrightarrow{t = 1360} \quad Fe$$

$$Co_3O_4 + H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} 3CoO + H_2O \quad \xrightarrow{t = 1800} \quad Co$$

$$Mn_3O_4 + H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} 3MnO + H_2O \quad \xrightarrow{t = 1650} \quad Mn$$

$$MnO_2 + H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} MnO + H_2O \quad \xrightarrow{t = 1650} \quad Mn$$

$$MoO_3 + H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} MoO_2 + H_2O \quad \xrightarrow{t^0} \quad Mo$$

$$WO_3 + H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} WO_2 + H_2O \quad \xrightarrow{t = 1700} \quad W$$

$$V_2O_5 + 2H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} V_2O_3 + 2H_2O \quad \xrightarrow{t = 1970} \quad V$$

$$2TiO_2 + H_2 \xrightarrow{t = 1000–1500} Ti_2O_3 + H_2O \quad \xrightarrow{t = 2130} \quad Ti$$

Проводя восстановление подобного вида, нужно помнить, что с уменьшением степени окисления металла в оксиде прочность связи металл-кислород возрастает, в результате чего могут возникнуть условия, при которых восстановление, например,

водородом, остановится на какой-либо ступени окисления металла, т. е. образуется не металл, а оксид в более низком состоянии окисления металла.

Несмотря на то, что равновесия во многих случаях смещены в сторону окисления металлов, их оксиды легко восстанавливаются водородом, т.к. эти реакции гетерогенны. Пары воды с водородом уходят из зоны реакции.

$$GeO_2 + 2H_2 \xrightarrow{t = 600} Ge + 2H_2O$$

$$MoO_2 + 2H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} Mo + 2H_2O$$

$$NiO + H_2 \xrightarrow{t = 300–400} Ni + H_2O$$

$$2NH_4ReO_4 + 7H_2 \xrightarrow{t = 500–1000} 2Re + 2NH_3 + 8H_2O$$

$$WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{t = 500–1500} W + 3H_2O$$

Если оксид металла чистый, то получают металлы в виде сплава, а если оксид загрязненный, то получают в виде кристалликов, капелек.

Некоторые физические свойства и химическая активность получаемых металлов зависят от температуры восстановления оксидов.

Чем выше t° восстановления, тем более крупнокристаллическим становится порошок получаемого металла. Если t° восстановления близка к температуре плавления, металлы получаются в виде плотной губки. В сплавленном виде металлы получаются при более высоких t°, чем их t° плавления, т.к. на поверхности образующихся капелек металла имеется слой адсорбированного водорода и оксидов трудно восстанавливаемых Ме, которые, в незначительном количестве почти всегда присутствуют в виде примесей в исходных оксидах.

Если восстановление металла происходит при сравнительно низких t^0, то существует возможность получения металлов в высокодисперсном состоянии.

Металлы, получаемые при низких температурах, имеют большую поверхность и очень реакционноспособны. Некото-

рые из них даже пирофорны и на воздухе часто самовозгораются. К ним относятся никель, железо, олово.

Пирофорные свойства металла зависят от условий восстановления. Для получения никеля, самопроизвольно проявляющего пирофорные свойства, восстановление следует проводить при ~155 °С в течение 35 часов в качестве, исходного вещества лучше взять свежеосаждённый, хорошо высушенный гидроксид никеля.

При получении железа, следует поддерживать t = 270–280 °С. Лучше брать не прокаленные оксиды, можно восстанавливать $Fe(OH)_3$ или мелкодисперсный Fe_2O_3 и из них получать пирофорное железо.

В пирофорном состоянии полученные металлы имеют искаженную кристаллическую решетку, она повторяет решетку оксида, так как температура невысока. И когда полученный таким способом металл попадает на воздух происходит перестройка кристаллической решетки. При этом выделяется теплота и металл вспыхивает.

Такой метод применяют преимущественно для получения пирофоров, а также катализаторов, например:

$$CoC_2O_4 + H_2 \xrightarrow{t = 500} Co + H_2O + CO + CO_2$$

$$CuO + H_2 \xrightarrow[t = 350°]{t = 250–300} Cu + H_2O$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 6H_2O$$

Пирофорные металлы трудно сохранить. Они на воздухе сразу вспыхивают. Пирофорное железо можно хранить в бензине. Если высыпать такое железо на фильтровальную бумагу, то после испарения бензина она вспыхивает.

Поскольку температура восстановления оксидов водородом в большинстве случаев выше 500° то реакцию проводят в трубчатых печах (фарфоровых или кварцевых трубках). Печь устанавливают с наклоном для стока H_2O. Если t=550–600 °С и ниже можно в стеклянных трубках. Перед началом синтеза необходи-

мо проверить герметичность аппарата Киппа. Установку разбирать после охлаждения, так как может быть взрыв H_2 с O_2

Можно водород использовать для восстановления не только оксидов, но и галогенидов. Однако, восстановление галогенидов (кроме фторидов) или сульфидов водородом протекает обычно с большим трудом, чем восстановление оксидов, так как изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании галогеноводородов или сероводорода гораздо менее благоприятно, нежели при образовании воды, в чем легко убедиться:

	H_2O	H_2S	HF	HCl	HBr	HJ
$-\Delta G^0_{298}$ кДж/моль	228,8	33,5	270,3	95,3	53,6	–1,3

$CuCl_2 + H_2 = Cu + 2HCl$

$t=900^0$

$2VCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2V + 6HCl$

Хлороводород можно удалить из зоны реакции, что смещает равновесие в сторону образования металла. Этим методом можно получать медь, таллий, серебро, железо, кобальт, никель, свинец и др.

При получении хрома над его хлоридом надо пропускать немного больше водорода, чем это требуется по уравнению реакции. Водород не должен содержать пары воды.

Восстановление галогенидов не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с оксидами, т.к. сами безводные галогениды получаются из оксидов (особенно тугоплавких), как правило, с большим трудом. Получение металлов из галогенидов находит широкое применение в химической технологии и неорганическом синтезе препаратов. Таким способом получают, например, титан, цирконий и гафний, а также другие металлы.

4.1.3. Восстановление оксидов металлов углеродом, кремнием, цианидами

Углерод активный, сильный восстановитель. С его участием реакции синтеза гетерогенны:

$MeO + C \rightarrow CO + Me$

Тв. тв. газ тв.

Рис. 19. Схема получения магния восстановлением углеродом

Хотя в термодинамическом отношении углерод слабее как восстановитель, но на практике он применяется лучше.

Все реакции восстановления углеродом идут при очень высоких температурах. Если получать Me восстановлением из его оксида в атмосфере аргона, то восстановление почти не идет. А если при получении Me из его оксида использовать восстановитель – углерод и процесс осуществлять в атмосфере кислорода – воздуха, то процесс идет энергично, т.к. $C + O_2 \rightarrow CO$, а он тоже восстановитель, вследствие чего процесс значительно усиливается.

Но надо иметь ввиду, что C – для таких целей не бывает очень чистый, он часто содержит золу, причем рекомендуется брать не тщательно перетертый уголь с оксидом металла, а лучше брать угольки, т.е. не сильно молотый уголь, а крупинки (при этом лучше получаются например, капельки Bi, Sb и т. д.).

Уголь используют для получения магния, но метод не выгоден – дорог и магний самозагорается, магний легко испаряется и конденсируется в виде крупинок, которые на воздухе сами загорались. Это использовалось в военных целях.

Восстановлением углеродом, кремнием и цианидами можно получать свинец, олово, висмут, сурьму:

$$2PbO + C \xrightarrow{t=800–900\ ^\circ C} 2Pb + CO_2 \text{ (восстановление древесным углем)}$$

$$SnO_2 + C \xrightarrow{t=900–1000\ ^\circ C} Sn + CO_2$$

$$Bi_2O_3 + 3KCN \xrightarrow{t^\circ} 2Bi + 3KOCN$$ (нагревание в фарфоровом тигле)

$$Sb_2O_5 + 5KCN \xrightarrow{t^\circ} 2Sb + 5KOCN$$ (нагревание до $t_{пл}$ сурьмы)

$$SnO_2 + 2KCN \xrightarrow{t^\circ} Sn + 2KOCN$$

Синтез рекомендуется проводить в фарфоровых тиглях. Полученный продукт промывается водой для растворения примесей

Иногда, вместо углерода используют оксид углерода или аммиак. Восстановление CO (II) начинается часто при более низкой t°, чем с помощью водорода (оксид железа восстанавливается угарным газом при t° – меньше 240 °C). Однако в большинстве случаев образующийся металл катализирует побочную реакцию: $2CO = C + CO_2$, что приводит к неизбежному выделению углерода и загрязнению металла, если процесс проводить при t° не ниже 1000 °C. Лишь немногие металлы не оказывают каталитического действия на реакцию диспропорционирования оксида углерода (Ag, Cu, Pb, Sb, Bi).

В неорганическом синтезе CO как восстановитель может использоваться только в крайнем случае, если есть хорошая тяга. Если металл растворяет углерод, то имеет смысл брать CO восстановителем, однако если нужно получить более чистый металл берут не CO, а водород.

Применение аммиака в качестве восстановителя ограничено системами, в которых исключается образование устойчивых нитридов (Co, Ni, Bi).

4.1.4. Получение металлов восстановлением из водных растворов солей

В основе данного метода синтеза металлов лежит ряд напряжений металлов, т. е. его правило о возможности вытеснения

каждым предыдущим Ме этого ряда любого последующего Ме из его соли. При проведении реакций восстановления в водных растворах (особенно подкисленных) нужно помнить, что в присутствии металлов – сильных восстановителей ионы гидроксония восстанавливаются до H_2. Протекание окислительно-восстановительной реакции, как известно, зависит не только от активности самого восстановителя (металла) но и от активности связанного иона.

В качестве восстановителей металлов в водных растворах используют: Zn, Cd, Al, Mg, Fe, а также амальгамы щелочных и щелочноземельных Ме, которые обладают более сильными восстановительными свойствами. Металлы образуют легко растворимые соли. Металлы Na, K, Ca как в водном, так и в спиртовом растворе не применимы в качестве восстановителей. Применяют их в атмосфере жидкого аммиака.

Взаимодействие K, Na, Ca с галогенидами Ме в жидком аммиаке часто ведет к образованию свободного Ме, который с восстановителем образует интерметаллическое соединение. Часто, выделяющиеся Ме (Fe, Mn, Ag) катализируют разложение избыточного восстановителя на щелочной амид и его водород.

Вытеснение менее активных Ме металлами более активными осуществляется и в средах, содержащих алкилы металлов, например:

$Hg(CH_3)_2$ + Na (или+Li,+Mg,+Al) → Hg + $LiCH_3$ или + $Mg(CH_3)_2$ алкил металла.

Лишь небольшая часть восстановителей неметаллов (H_2S, H_3PO_3, HCOOH, CH_2O, CH_3OH, $H_2C_2O_4$, H_2SO_3, NH_2OH, N_2H_4, H_2O_2, HNO_2) может быть пригодна для восстановления некоторых Ме из растворов их солей, как правило, такие системы необратимы.

$2Ag^+ + Zn \rightarrow 2Ag + Zn^{+2}$ (обработка отходов серебра),

$(NH_4)_2[PtCl_6] + 2Zn \rightarrow Pt + 2NH_4Cl + 2ZnCl_2$ (обработка отходов платины).

При получении металлов восстановлением их ионов более активными металлами необходимо учитывать:

1. Разность в электродных потенциалах восстанавливаемого металла и металла восстановителя, чем больше эта разница, тем легче идет процесс восстановления. Если использовать такие ак-

тивные восстановители, как щелочные или щелочноземельные металлы то наряду с ионами металлов будут восстанавливаться ионы водорода. Поэтому наиболее часто в качестве восстановителей применяют Zn и Al. Для восстановления меди, ртути и других подобных Me можно воспользоваться железом.

2. Восстановитель должен быть мелким, т. к. с крупными реакция идет медленно, при этом происходит их покрытие восстанавливаемым металлом.

3. Наличие оксидных плёнок на поверхности восстановителя. Оксидные плёнки, практически имеющиеся на всех металлах с разной скоростью растворяются в слабокислых растворах солей.

Для получения металлов таким способом к раствору соответствующей соли присыпают в недостатке металл – восстановитель. Раствор взбалтывают и оставляют на несколько часов. Затем осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом высушивают.

Амальгамы щелочных и щелочноземельных Me обладают более сильными восстановительными свойствами.

При недостатке в приэлектродном слое ионов металла восстанавливаются ионы водорода, в результате образуется свободная щелочь, с которой ионы металлов дают осадки гидроксидов. Этот метод применим для получения растворов или осадков солей металлов, находящихся в низшей степени окисления (Fe^{+2}, Cr^{+2}, V^{+3}, Mo^{+3} и т. д.).

$2CrCl_3 + Zn = 2CrCl_2 + ZnCl_2$

Значительным неудобством метода является получение смеси солей. Поэтому лучше брать Me – однотипный с солью:

$Cu + CuCl_2 = 2CuCl$

$Fe + 2FeCl_3 = 3FeCl_2$

В качестве восстановителей в этом методе можно брать гидразин, гидроксиламин, сернистую и щавелевую кислоты.

4.1.5. Электролитические методы получения металлов

Для получения многих Me в достаточно чистом виде целесообразно применение более сильных восстановителей, чем H_2, CO, Me, к числу их относится катод электролитической ячейки,

обеспечивающий взаимодействие катиона практически любого металла с электронами.

Все металлы могут быть выделены на катоде при соответствующих условиях. Для разряда какого-либо катиона и выделения его на катоде в виде металла требуется приложить к катоду такой потенциал, который преодолел бы стремление ионов переходить в раствор под влиянием присущего каждому из них электрического поля.

Поэтому теоретически электролиз возможен только тогда, когда наложенное напряжение превышает собственную электродвижущую силу гальванической пары хотя бы на очень малую величину. Следовательно, низший предел потенциала, необходимого для электроосаждения катионов, например, из однонормальных растворов, определяется рядом напряжений.

Ряд напряжений дает лишь теоретический низший предел, но не реальную величину потенциала разряда т.к. фактически истинный потенциал разряда ионов вследствие влияния различных причин превышает абсолютную величину собственного равновесного потенциала данного электрода.

Однако ряд напряжений позволяет оценивать величину прилагаемого потенциала разложения и последовательность осаждения металлов на катоде.

Поскольку стандартные электродные потенциалы в ряду напряжений отмечены для активности катионов, равной единице при 25 ^{0}С необходимо иметь в виду, что водород должен выделяться прежде всех металлов у которых стандартный электродный потенциал $П_0 < 0$. В этом случае, если раствор нейтральный, должны выделяться металлы с $П_0 < –0{,}41$В.

При выделении металлов электролизом растворов возникает перенапряжение водорода: (разность между экспериментальным и теоретическим значениями потенциала выделения водорода, т. е. некоторая добавочная ЭДС.)

Известно не мало теорий пытающихся объяснить перенапряжение, но до сих пор единого взгляда на происхождение этого явления нет.

Перенапряжение выделения H_2 зависит от многих факторов: природы материала катода, чистоты его поверхности, природы и концентрации электролита, плотности тока, температуры и др.

При синтезе важно представлять насколько сильно изменяет вероятность осаждения Ме из раствора для реакции H_2(газ) = $2H^+ + e^-$ сдвиг электродного потенциала в сторону более отрицательных значений.

Материал электрода существенно влияет на перенапряжение.

Высокое перенапряжение наблюдается на ртутных, свинцовых, кадмиевых, цинковых катодах.

Наименьшее – на металлах VIII гр. Так на Pt – оно близко к нулю, на ртутном катоде в однонормальном растворе соляной кислоты при плотности тока примерно равной 10^{-4} А/см^2 потенциал сдвигается примерно на 0,9В от равновесного потенциала водородного электрода в этом растворе. Установлено, что на катодах из разных материалов перенапряжение водорода при равной плотности тока возрастает в ряду:

Pt →Pd →Co → Ni →Fe →Ag→ Cu → Sn → Zn →Cd → Hg →Pb

При получении металлов перенапряжение H_2 следует учитывать, т.к. оно уменьшает кол-во электричества, расходуемое на ненужное восстановление водорода. Так обстоит дело при катодном восстановлении цинка из водных растворов его солей. Поскольку равновесный потенциал цинка отрицательнее равновесного потенциала водорода, восстановление цинка возможно только вследствие высокого перенапряжения восстановления ионов водорода на катоде. Поэтому на восстановление водорода расходуется небольшое количество электричества и электролитическое восстановление цинка становится практически выгодным.

Электролиз используется для получения электролитических покрытий металлов и для осаждения металлов в виде порошка. Плотные, мелкокристаллические осадки, прочно сцеплённые с катодом выделяются из электролитов, содержащих металл в составе комплексного иона. Металлы в порошкообразном состоянии образуются при больших плотностях катодного тока, при этом параллельно выделяется H_2.

Получение Ме из растворов:

$AgNO_3 \rightarrow$ K(–) (Ag) $Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag^0$
A(+) $NO_3^- - 1e \rightarrow NO + O_2$

$CdSO_4 \rightarrow$ K(–) (Pt) $Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd^0$
H_2O A(+) (Pt) $2H_2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2\uparrow$

$FeCl_2 \rightarrow$ K(–) (сталь марки 2А) $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe^0$
H_2O A(+) (Fe) $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

$Ga(OH)_2 + NaOH \rightarrow$ K(–) (Pt) $Ga^{3+} + 3e \rightarrow Ga^0$
H_2O A(+) (Pt) $4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$

$MnSO_4 \rightarrow$ K(–) (сталь) $Mn^{+2} + 2e \rightarrow Mn^0$
H_2O A(+) (Pb) $2H_2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2\uparrow$

$ZnSO_4 \rightarrow$ K(–) (Al, Pt) $Zn^{+2} + 2e \rightarrow Zn$
H_2O A(+) (Pt) $2H_2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2\uparrow$

Чем левее стоит Ме в ряду напряжений, тем труднее выделить его из раствора при электролизе, при этом выделяется легче H_2:

эл-з
$Na_2SO_4 \rightarrow$ K(–) (Na^+, H_2O, H^+) $2H_2O + 2e = 2OH^- + H_2\uparrow$
($H^+ + e \rightarrow H^0$) но их мало
H_2O A(+) (SO_4^{2-}, H_2O, OH^-) $2H_2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2$
($4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$)
их мало

Таким образом, фактически идет электролиз воды, а соли в процессе электролиза увеличивают электропроводность растворов. Аналогично проходит электролиз кислородосодержащих кислот и сильных оснований.

Поэтому активные металлы получают электролизом расплавов. При этом следует учитывать, что ряд напряжений для водных растворов при работе с расплавами практически не применим, в связи с тем, что потенциалы выделяемого Ме существенно зависят от природы противоположно заряженного иона.

Электролизом расплава получают алюминий, щелочные, щелочноземельные металлы.

Получение алюминия:

$$Al_2O_3 \xrightarrow{Na_3AlF_6} Al^{+3} + AlO_3^{-3}$$

К (–) $_{(c)}Al^{+3} + 3e \rightarrow Al^0$

А (+) $_{(c)}AlO_3^{-3} - 3e \rightarrow AlO_3^0$ (радикал)

$AlO_3^0 + AlO_3^0 \rightarrow 3/2O_2 + Al_2O_3$

Получение кальция:

$CaCl_2$ К (–) (Fe) $Ca^{+2} + 2e \rightarrow Ca^{+2}$

CaF_2 А (+) (C) $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

t расплава –655 ºС исходный продукт $CaCl_2$ – должен быть безводный.

Получение тантала, ниобия:

K_2TaF_7 К (–) (Ni тигель) $Ta^{+5} + 5\bar{e} \rightarrow Ta$

А (+) (C или Mo) $2F^- - 2e \rightarrow F_2$

аналогично для Nb:

K_2NbF_7 К (–) $Nb + 5\bar{e} \rightarrow Nb$

А (+) (C или Mo) $2F^- - 2e \rightarrow F_2$

Получение натрия:

$NaOH \rightarrow$ К (–) (Ni, Cu) $Na^+ + e \rightarrow Na$

А (+) (Fe,Ni) $4OH - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$

Можно использовать и NaCl как сырье, но t° расплава соли очень высока 800 °С (в сравнении с NaOH $t_{пл}$ = 315–320 °С)

Получение магния:

$MgCl_2$ добавляют NaCl или KCl обезвоженные t = 400–490° $\rightarrow MgCl_2 \cdot KCl \rightarrow$

К (–) $Mg^{+2} + 2e \rightarrow Mg$

А (+) $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

Получение лития:

$LiCl$ 1:1 → KCl для синж. t° К (–) (Fe) $Li^+ + 1e \rightarrow Li^0$

А (+) (C) $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

Получение свинца:

$PbS + NaCl \rightarrow PbCl_2 + Na_2S$

$t = 664°$

$PbS \rightarrow$	K (–) (c) $Pb^{+2} + 2e \rightarrow Pb^0$	I вариант
NaCl и KCl	A (+) (c) $S^{-2} - 2e \rightarrow S$	

K (–) $Na^+ + 1e \rightarrow Na^0$	$Na + PbS \rightarrow Na_2S + Pb$	II вариант он
A (+) $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$		более вероятен

Данный синтез является примером сочетания двух методов получения Me электролиза расплавов и электрохимического вытеснения менее активного металла из его соли более активным Me. Таким образом, электролизом раствора получают: **Ag, Cu, Au, Sn, Bi.** При соблюдении условий получают: **Zn Cd, Ga, In, Tl, Pb, Sb, Ni, Co, Fe, Mn и Cr,** трудно но получают **Eu, Mo, W, Nb, Ta.** Электролизом расплава получают щелочные и щелочноземельные, Al, Mg и можно получать все другие металлы.

4.1.6. Синтез металлов термическим разложением соединений

Для проведения синтеза, основанного на разложении соединений, вещество переводят или в нестабильное в условиях синтеза соединение или изменяют условия реакции (p, t^0) таким образом, чтобы создать нестабильную область, в которой вещество не находится в равновесном состоянии с продуктами своего разложения.

Например, карбонилы металлов разлагаются легко:

$Fe(CO)_5$ t кип. = 105 °C, получают очень чистые Me

$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{t\,разл. = 60} Fe + 5CO$$

Оксалаты тоже легко разлагаются

$Fe(COO)_2 \rightarrow Fe + 2CO_2$

Цианиды используют для получения Ag и Hg:

$$2AgCN \xrightarrow{t = 400°} 2Ag + (CN)_2$$

Галогениды: прочность галогенидов уменьшается от фторидов к йодидам причем $\Delta\ r_{298}^{0}$ образования некоторых йодидов не превышает десятков единиц кДж/моль. Это дает возможность им при благоприятных условиях диссоциировать на металлы и йод. Кроме того, галогениды летучи: переведённые в парообразное состояние термически разлагаются, из них можно получить:

$$ZrCl_4 \xrightarrow{t = 1900–1800^\circ} Zr + 2Cl_2 \text{ (Zr, Hf, Ti, Th, W, Mo)}$$

$$HfJ_4 \xrightarrow{t = 1800^\circ} Hf + 2J_2$$

Для получения ряда металлов часто применяют вакуум, т.к. при разложении солей выделяются газы:

$$2NaN_3 \xrightarrow{t = 275\ ^\circ C} 2Na + 3N_2 \text{ (глубокий вакуум)}$$

Азид натрия

При термическом разложении азида бария $Ba(N_3)_2$ образуется нитрид бария, а не чистый металл, поэтому лучше применять восстановление оксида бария алюминием при t° около 1050 °С и затем отгонять барий в вакууме при 1100–1200 °С.

Для получения различных металлов термическим разложением применяют: нитриды, карбонилы, оксалаты, йодаты, хлорплатинаты и др.

Для получения щелочных и щелочноземельных металлов используют азиды. В вакууме ведут разложение соединений до металлов:

$MeN_3 \rightarrow Me + 3/2N_2$ (K, Na, Rb, Cs)

$Me(N_3)_2 \rightarrow Me + 3N_2$ (Ca, Sr, Ba)

Никель, железо, кобальт, цинк получают разложением карбонилов:

$Ni(CO)_4 \rightarrow Ni + 4CO$

Разложением оксалатов получают d-металлы:

$NiC_2O_4 \rightarrow Ni + 2CO_2$

Платину и платиновые металлы получают разложением комплексных солей и кислот:

$$(NH_4)_2PtCl_4 \xrightarrow{t^\circ} Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2$$

$$H_2PtCl_6 \xrightarrow{t^\circ} Pt + 2HCl + 2Cl_2$$

Разложением йодидов получают:
Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta.

$$MeJ_x = Me + \frac{x}{2} J_2$$

4.1.7. Методы лабораторного синтеза металлов

Синтез металлотермическим методом:

Одним из основных металлотермических методов, широко применяемых в промышленности и лабораторной практике, является алюмотермия. Алюминий один из самых дешёвых восстановителей, реакция образования оксида алюминия сильно экзотермична, что позволяет проводить процесс восстановления с его участием, причем только путём инициирования их зажигательной смесью, но без дальнейшего нагревания реакционной смеси.

$2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3 + 827{,}6$ кДж

То же происходит и с другими оксидами, которые восстанавливаются алюминием. Алюминотермическим способом могут быть получены и некоторые неметаллы.

Реакция алюминотермии протекает быстро. Для начала реакции используют зажигательную смесь и ленту магния. Температура смеси алюминия с оксидом получаемого металла при реакции оказывается выше 2000 °С и многие металлы выплавляются, а оксид алюминия всплывает на поверхность металла в виде шлака.

При проведении алюминотермических реакций необходимо соблюдать некоторые правила: исходные вещества и тигель должны быть просушены при 150–200 °С (если вещества влажные, то происходит разбрасывание реакционной смеси). Оксиды необходимо растереть в порошок. Алюминий берут в виде мелких крупинок, порошок алюминия не годится, так как он содержит больше оксида алюминия, что снижает выход получаемого металла. Реакция проводится в вытяжном шкафу. *Работают в защитных очках*.

Зажигательная смесь может быть использована разного состава, например:

– 9 мас. ч. перекиси бария и 1 мас. ч. тонкого порошка магния;

– 3 мас. ч. растертой калийной селитры и 1,3 мас. ч. алюминиевой пудры;

– 4 мас. ч. пероксида бария, 1 мас. ч. порошкообразного алюминия и 0,7 мас. ч. хлората калия.

Зажигательную смесь нельзя растирать в ступке. Хранить ее необходимо в сухих, хорошо закрытых склянках.

Металлотермические реакции проводят в магнезиальных или корундовых тиглях, так как они термически стойки и не загрязняют полученного металла. Если проводить реакцию в фарфоровых тиглях, то они при высокой температуре разрушаются, поэтому их надо ставить в песок, чтобы расплавленный металл не выливался. В шамотных и глиняных тиглях получаемые продукты загрязняются кремнием и другими веществами.

Тигель заполняют на 3/4 его высоты смесью, состоящей из оксида металла и алюминия, утрамбовывают, делают небольшое отверстие посредине массы и в него насыпают тонким слоем (около 1–1,5 мм) зажигательную смесь. В углубление вставляют ленту магния и досыпают еще зажигательной смеси. Реакцию проводят в песке, предварительно прокалённом и насыпанном в стальной ящик. Вместо тигля можно использовать бумажный кулёк, в который насыпана смесь оксида металла и алюминия (рис. 20).

В тигель насыпают 20–30 г смеси. С малым количеством веществ реакция протекает хуже, выход металла уменьшается.

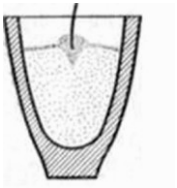


Рис. 20.
Алюминотермическое восстановление оксидов в тигле

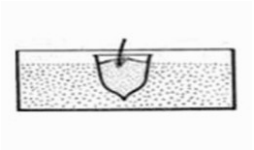


Рис. 21.
Алюминотермическое восстановление оксидов в песке

Алюминия берут эквивалентное количество по отношению к оксиду металла. Если взять большее количество алюминия, то получается сплав. Иногда алюминия берут на 3–4% меньше теоретически рассчитанного.

Синтез железа из оксида алюминотермией

Железо – мягкий, серый металл: плотность 7,874 г/см3, температура плавления чистого железа 1539 °С. Во влажном воздухе оно медленно окисляется. Железо растворяется в H_2SO_4, HCl и разбавленной HNO_3. При действии концентрированной дымящей HNO_3 железо, покрываясь пленкой оксидов, становится «пассивным». Восстановленное железо – порошок серого цвета.

Готовят смесь оксида железа и мелкозернистого алюминия в эквивалентных отношениях по 10 г тщательно перемешивают. Смесь высыпают в соответствующий по размерам шамотный или фарфоровый тигель (рис. 21). В углубление и на поверхность смеси оксида железа и алюминия насыпают зажигательную смесь, вставляют очищенную ленту магния и тигель с содержимым помещают в металлический ящик с песком. (*Работу ведут под тягой!*).

Ленту магния поджигают (или к зажигательной смеси прикасаются раскалённым концом проволоки). Протекает реакция, сопровождающаяся выделением теплоты:

$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3 + 198$ ккал

После окончания реакции тигель с содержимым охлаждают, разбивают и «королек» металла отделяют от шлака. Если в шлаке остался металл, то шлак измельчают и по возможности отделяют металл. Рассчитывают процент выхода металла по отношению к теоретическому.

Синтез хрома из оксида и дихромата калия алюминотермией

Хром – серый, блестящий кристаллический порошок, плотность 7,16 г/см^3, т. пл. 1875 °С. На воздухе окисляется очень медленно. Растворим в соляной кислоте, в серной кислоте растворяется при нагревании. При действии азотной кислоты поверхность хрома покрывается пленкой оксида и хром становится «пассивным». Оксид хрома алюмини-

ем непосредственно не восстанавливается, так как выделяется недостаточное количество теплоты. К смеси оксида хрома и алюминия добавляется хромовый ангидрид или двухромовокислый калий для увеличения количества выделяющейся теплоты.

Готовят смесь из оксида хрома Cr_2O_3 (взвешивают 9 г предварительно прокаленного оксида) и 6,5 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Смесь тщательно перемешивают в ступке, помещают в тигель, осторожно уплотняют пестиком и в центре делают углубление. Насыпают зажигательную смесь в углубление и на поверхность реакционной массы вставляют очищенную ленту магния. Тигель ставят в железный ящик с песком. (*Работу ведут под тягой!*). Ленту магния поджигают лучинкой, вставленной в длинную стеклянную трубку.

По окончании реакции тигель с содержимым охлаждают, разбивают и извлекают «королек» хрома. Полученный алюминотермическим способом хром – твердая серовато-белая блестящая масса.

Синтез металлов из оксидов действием водорода

Реакция восстановления водородом часто используется для получения металлов и некоторых неметаллов. Восстановление оксидов многовалентных металлов протекает ступенчато. Например:

$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$

$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O$

$FeO + H_2 = Fe + H_2O$

Реакции восстановления оксидов начинаются при температуре около 200–400 °С. Некоторые металлы, например висмут, восстанавливаются при этой температуре. Если температура восстановления выше 600–650 °С, то реакцию проводят в трубчатых электропечах. Если температура восстановления не превышает 400–500 °С, то трубку нагревают газовой горелкой. Чистый водород пропускают примерно 20–30 мин. Если трубка из огнеупорного стекла, то о конце реакции судят по появлению корольков металла. После окончания реакции прибор охлаждают в токе водорода, отъединяют газопроводящую трубку, извлекают восстановленный металл.

Синтез меди восстановлением водородом из оксида

Медь. Чистая медь – розово-красный, мягкий и ковкий металл, плотность 8,93 г/см^3, т. пл. 1083 °С. В сухом воздухе устойчива. Нерастворима в разбавленных соляной и серной кислотах. Растворима в азотной и концентрированной серной кислотах. Оксид меди (II) восстанавливается при 250–300 °С.

Фарфоровую лодочку с 1 – 1,5 г CuO помещают в тугоплавкую трубку 4. В склянке 1 находится раствор перманганата калия, а в склянке 2 – концентрированная серная кислота. U-образная трубка 3 заполнена стеклянной ватой, смешанной с фосфорным ангидридом. Все части прибора заполняются водородом. Для этого открывают винтовой зажим 6 и кран аппарата Киппа и током водорода вытесняют воздух из прибора. Убедившись в чистоте выделяющегося из прибора водорода (водород для испытания на чистоту собирают над водой), отставляют кристаллизатор с водой, закрывают зажим и полностью открывают кран аппарата Киппа. Прибор должен быть герметичен и ни одного пузырька газа не должно проскакивать через промывные жидкости в склянках 1 и 2. На трубку 5 надевают асбестовую муфту и начинают нагревать в том месте, где стоит лодочка с оксидом меди. Нагревают газовой горелкой 7 (рис. 22)**.** При поступлении водорода из аппарата Киппа начинается реакция:

$CuO + H_2 = Cu + H_2O$

Если водород проходит энергично, следует прекратить нагревание. Конец реакции устанавливают по образованию королька меди. После этого на 1–2 мин оставляют прибор под дав-

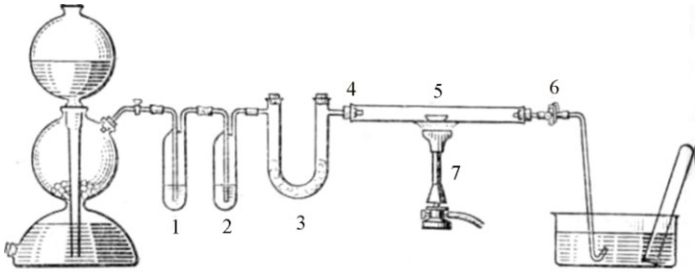


Рис. 22. Прибор для восстановления оксидов металлов водородом

лением водорода, затем охлаждают до комнатной температуры в атмосфере водорода и извлекают лодочку с медью. Полученный металл взвешивают, определяют выход продукта.

Синтез висмута восстановлением водородом из оксида

Висмут – белый, с красноватым оттенком блестящий металл, плотность 9,80 г/см^3, т. пл. 271,3 °С. В порошкообразном состоянии черного цвета. Это хрупкий металл, не обладающий ни ковкостью, ни тягучестью. На воздухе почти не изменяется. Нерастворим в соляной и разбавленной серной кислотах. Растворим в азотной и концентрированной серной кислотах.

Чистый оксид висмута помещают в лодочке в стеклянную трубку диаметром 15–20 мм. Трубка соединена с прибором для получения водорода. Вытеснив водородом воздух из трубки и убедившись в чистоте водорода, нагревают смесь до 240–270 °С. При этом желтоватый порошок Bi_2O_3 восстанавливается до металлического висмута – порошка черного цвета. Трубку охлаждают в токе водорода.

Расплавляя порошок и выливая его в воду, можно получить висмут в виде гранул.

Синтез свинца из оксида восстановлением углем

Свинец – голубовато-белый металл; плотность 11,34 г/см^3; т. пл. 327 °С. На воздухе покрывается тонким слоем оксида, защищающим его от дальнейшего окисления. Свинец растворяется в **азотной кислоте. Соляная и серная кислоты почти не действуют на него. Соединения свинца ядовиты.**

Оксид свинца (II) PbO высушивают в сушильном шкафу при 100 °С. Уголь прокаливают в железном тигле, закрытом крышкой. Тщательно перемешивают 5 г PbO с 0,5 г мелко-растертого древесного угля. Смесь помещают в фарфоровый тигель, засыпают древесным углем, тигель закрывают крышкой и прокаливают в муфельной печи при 800 °С. Через 10–15 мин содержимое тигля перемешивают угольным стержнем и снова прокаливают 30 мин. Восстановленный свинец находится в тигле в расплавленном состоянии. Его выливают на керамическую пластинку. Образуется слиток металла.

Для получения гранулированного свинца расплавленный металл выливают по каплям в воду с высоты 10 см.

Синтез меди из оксида меди* (II) *восстановлением углем

Медь – чистая медь – розово-красный, мягкий и ковкий металл, плотность 8,93 г/см^3, т. пл. 1083 °С. В сухом воздухе устойчива. Нерастворима в разбавленных соляной и серной кислотах. Растворима в азотной и концентрированной серной кислотах. Оксид меди (II) восстанавливается при 250–300 °С.

Кристаллогидрат сульфата меди растирают в порошок, помещают в фарфоровую чашку и нагревают на песчаной бане при температуре не выше 220 °С, постоянно перемешивая. Полученный белый порошок $CuSO_4$ растирают в ступке и помещают в сухую плотно закрывающуюся склянку.

4 г безводного сульфата меди (II) смешивают с 5 г кальцинированной соды и 1,2 г угля (вещества должны быть мелко растертыми в порошок и сухими). Смесь переносят в тигель соответствующего размера, засыпают сверху слоем угля и сначала 15–20 мин нагревают на газовой горелке для удаления влаги. *(Работу ведут под тягой!).* Затем тигель накрывают крышкой, ставят в муфельную печь и прокаливают при 800–900 °С. При этом протекают следующие реакции:

$$CuSO_4 + Na_2CO_3 = CuCO_3 + Na_2SO_4$$

$$CuCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CuO + CO_2$$

$$2CuO + C \xrightarrow{t^\circ} 2Cu + CO_2$$

После восстановления меди тигель с содержимым охлаждают, измельчают и извлекают корольки меди.

Синтез меди из сульфата меди* (II) *восстановлением цинком

В фарфоровую чашку наливают 20 мл насыщенного при комнатной температуре раствора $CuSO_4$ и помещают цинк в виде кусочков или мелкой пыли. Смесь нагревают на водяной бане до 80 °С. При этом раствор медного купороса обесцвечивается.

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$$

Раствор образовавшегося сульфата цинка сливают и отбирают непроре-агировавшие кусочки цинка. Осадок меди и остаток цинка заливают нагретым 10% раствором соляной или 20% раствором серной кислоты. Когда растворение цинка закончится, раствор сливают, а оставшуюся медь промывают сначала 5% раствором соляной кислоты, а затем горячей водой декантацией до нейтральной реакции промывных вод (по лакмусу).

Порошок меди отсасывают, промывают спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги. Медь хранят в плотно закрытой склянке.

Синтез кадмия из сульфата кадмия восстановлением цинком

Кадмий – мягкий серебристо-белый блестящий металл; плотность 8,64 г/см^3; т. пл. 321 °С. На воздухе тускнеет, покрывается пленкой оксида, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Кадмий легко растворяется в азотной кислоте и медленно в разбавленных серной и соляной кислотах.

В фарфоровую чашку или стакан наливают 20 мл 40% раствора сульфата кадмия и опускают пластинку металлического цинка. Через 1–1,5 ч извлекают непрореагировавший цинк. Выделившийся кадмий отфильтровывают, промывают горячей водой и высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Синтез свинца из сульфата свинца восстановлением цинком

Свинец – голубовато-белый металл; плотность 11,34 г/см^3; т. пл. 327 °С. На воздухе покрывается тонким слоем оксида, защищающим его от дальнейшего окисления. Свинец растворяется в **азотной кислоте. Соляная и серная кислоты почти не действуют на него. Соединения свинца ядовиты.**

На цинковую пластинку помещают слой густого теста из $PbSO_4$ и воды, покрывают другой пластинкой и погружают в раствор NaCl. Через 9–10 дней $PbSO_4$ превращается в губчатый металлический свинец:

$PbSO_4 + Zn = Pb + ZnSO_4$

Губчатый свинец – темно-серая пористая масса, легко окисляющаяся на воздухе.

Электролиз солей

Для получения металлов используют более сильные восстановители чем H_2, C, Si, Me – это катод электролитический, обеспечивающий взаимодействие катиона практически любого Me с электронами. Электролизом можно получить все Me. Электролиз возможен только тогда, когда наложенное напряжение превышает собственную электродвижущую силу гальванической пары хотя бы на очень малую величину. Анод – при электролизе – окислитель.

Электролиз расплавов солей, гидроксидов:

Получение калия

$$KCl \xrightarrow[\text{расплав}]{\text{электролиз}} K + Cl_2$$

К (–) $K^+ + e \rightarrow K°$

А (+) $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$

$$4KOH \xrightarrow[\text{расплав}]{\text{электролиз}} 4K + 2H_2O + O_2$$

К (–) $K^+ + e \rightarrow K°$

А (+) $4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$

$$K_2SO_4 \xrightarrow[\text{расплав}]{\text{электролиз}} 2K° + SO_2 + O_2$$

К (–) $K^+ + e \rightarrow K°$

А (+) $SO_4^{2-} - 2e \rightarrow SO_4°$

неустойчив. радикал

$SO_4° \rightarrow SO_2 + O_2$

Получение натрия:

Электролизом расплава гидроксида натрия (t = 320°):

$4NaOH \rightarrow 4Na + 2H_2O + O_2$

К (–) (Ni или Cu) $Na^+ + e \rightarrow Na°$

А (+) (Fe или Ni) $4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$

Электролизом расплава хлорида натрия (t = 800°):

$2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2$

трудности в выборе материала для аппаратуры

Получение кальция:

Электролизом расплава хлорида кальция (t = 780°):

$CaCl_2 \rightarrow Ca + Cl_2$

Электролизом расплава смеси хлорида кальция и хлорида фтора (t = 655°):

$CaCl_2 + CaF_2 \rightarrow Ca + Cl_2 + F_2$

Обязательно должны быть безводные исходные соли т. к. в присутствии H_2O на катоде выделяется H_2 дающий взрывчатую смесь с воздухом и разбрызгивание расплава.

Получение магния:

Электролизом расплава хлорида магния (t = 680–780°):

$MgCl_2 \rightarrow Mg + Cl_2$

К хлориду магния прибавляют хлорид калия, натрия, или кальция электролиз идёт более эффективно

$MgCl_2$ + KCl или NaCl

$MgCl_2 + CaCl_2$ расплав или берут двойную соль в расплаве: $MgCl_2 \cdot KCl$

Получение лития:

Электролизом расплава смеси хлоридов лития и калия (t = 400–430°):

$LiCl + KCl \rightarrow Li + K + Cl_2$

Для снижения t°добавляют KCl.

Электролиз растворов

Все соли I и II групп – щелочные и щелочноземельные Me, включая Al, при электролизе на катоде восстанавливают H_2, а ионы Me остаются в растворе.

$$2NaCl+2HOH \xrightarrow{\text{электролиз}} NaOH+H_2+Cl_2$$

на катоде К (–) выделяется H_2

аноде А (+) выделяется Cl_2

Для восстановления ионов Na^+ к катоду надо приложить потенциал, равный – 2,71 в, а восстановления молекул H_2O – 0,83 в. Поскольку восстановление молекул воды требует большей величины потенциала, то на катоде разряжаться будут молекулы воды, а не ионы натрия. Вода как окислитель на катоде реагирует по уравнению: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$.

Данная реакция протекает при катодном пространстве и потенциале 0,83 в.

Различают нерастворимые и растворимые аноды. Нерастворимые – уголь, графит, Pt. При электролизе они не посылают электронов во внешнюю цепь, электроны посылаются в результате окисления анионов и молекул H_2O. При этом анионы бескислородосодержащих кислот (S^{2-}, J^-, Cl^- и др.) на аноде окисляются легко.

$$CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}}$$

К (–) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$

А (+) $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

В нейтральной среде потенциал восстановления иона водорода=0,41 в. Поскольку электродный потенциал калия более отрицателен, то на катоде восстанавливается H_2.

$$2KJ + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2 + J_2 + 2KOH$$

К (–) $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$ $\quad 2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ их мало

А (+) $2J_2^- - 2e \rightarrow J_2$

Если раствор содержит анионы кислородосодержащих кислот (SO_4^{2-},CO_3^{2-}), то на аноде окисляются не данные ионы, а молекулы воды:

$$2CuSO_4 + 2HOH \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Cu + O_2 + 2H_2SO_4$$

К (–) $Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu°$

А (+) $2H_2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2\uparrow$ $\quad 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2SO_4$

В таких электролитических ваннах накапливается серная кислота и среду раствора со временем нужно корректировать.

$$KOH + 4H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2 + 2H_2O + O_2 + KOH$$

K (–) $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$

A (+) $4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$

Поскольку расходуется вода, концентрация КОН увеличивается, в соответствии с этим среду раствора таких электролитических ванн нужно постоянно корректировать.

При электролизе сульфата натрия, ион Na^+ может разрядиться только на ртутном катоде, так как на ртути, с одной стороны напряжение разряда натрия снижено за счет образования амальгамы, а с другой стороны H^+ разряжаются при повышенном напряжении.

$$4HOH + Na_2SO_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2 + O_2 + 2H_2O + Na_2SO_4$$

Электрохимическое окисление воды с выделением O_2 зависит от pH в щелочной среде: $4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$
в кислой или нейтральной: $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$

Электролиз с растворимым анодом

В данном процессе электроны во внешнюю цепь посылает сам анод, а не анионы раствора. Растворимые аноды изготовляются из Cu, Ag, Zn, Cd, Ni, Fe и др.
Медный анод опускается в раствор соли меди:

катод K (–)	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$
анод A (+) $_{(Cu)}$	$Cu^{\circ} - 2e \rightarrow Cu^{2+}$

Таким образом, происходит анодное окисление Cu и её катодное восстановление, т. е. осуществляется перенос Cu с анода на катод. Электролиз с растворимым анодом применяется при очистке металлов, рафинировании, покрытии металлов (рафинирование – удаление примесей, извлечение ценных компонентов).

Никелевый анод опускается в раствор соли никеля – $NiSO_4$:

катод К (–) $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni^0$

анод А (+)$_{(Ni)}$ $Ni^{\circ} - 2e \rightarrow Ni^{2+}$

Если электролит образован металлом, электродный потенциал которого значительно положительнее чем – 0,41 в, то из нейтрального раствора у катода будет выделяться Ме (это металлы находящиеся в ряду напряжений начиная с олова и после него), если потенциал Ме более отрицателен чем – 0,41 в, то выделяется H_2 (это металлы находящиеся в ряду напряжений начиная со щелочных до Ti). Если электродный потенциал металла близок к –0,41 в, то выделяется Ме и H_2 это характерно для Zn, Cr, Fe, Cd, Ni.

4.2. Синтез неметаллов

В лабораторной практике неорганического синтеза можно получить практически все неметаллы (за искл. F_2, At_2)

Основу синтезов неметаллов составляют реакции окисления-восстановления. Если для получения металлов пользуются значениями: восстановительной способности металлов, то для получения неметаллов пользуются значениями стандартных окислительных потенциалов.

При этом электродом сравнения является также водородный электрод, помещенный в водный раствор с активностью компонентов, равной единице при нормальном давлении.

Синтез неметаллов проводится путем:

– электролиза растворов и расплавов солей, кислот, оснований;

– получения неметаллов в окислительно-восстановительных средах;

– реакций термического разложения.

4.2.1. Получение неметаллов электролизом растворов и расплавов солей, кислот, оснований

Данным способом получают галогены, водород, кислород.

Фтор – может быть получен в промышленных условиях только электролизом, т.к. он разлагает воду с выделением O_2, синтез ведут в расплаве, однако, высокая химическая активность фтора накладывает ограничения на аппаратуру. Синтез проводят электролизом смеси KF · HF при t = от –50 до +150 °C.

$$KF \cdot HF \xrightarrow{t^0} \begin{matrix} K\ (-)\ 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \\ A\ (+)_{(Ni)}\ 2F^- - 2e \rightarrow F_2 \end{matrix}$$

Данный синтез требует особых условий и мер защиты, может быть взрыв смеси (H_2+F_2), кроме того, пары F_2 , и HF – ядовиты очень, в связи с этим фтор в лабораторной практике не получают.

Все остальные галогены, а также H_2 и O_2 могут быть получены электролизом растворов и расплавов соответствующих солей, кислот или оснований.

$NaCl \rightarrow_{\text{электролиз расплава}} Na^o + Cl_2$

$K(-)\ Na^+ + e \rightarrow Na^o$

$A\ (+)\ 2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

Однако, в практике лабораторного синтеза получение галогенов электролизом расплава также не проводится, так как этот способ требует очень высоких температур и соответствующих электролизеров.

Хлор получают электролизом водных растворов хлорида натрия и соляной кислоты по данной схеме:

$NaCl \rightarrow_{\text{электролиз раствора } H_2O}$ $K\ (-)\ 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (NaOH)

$A\ (+)\ 2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2\uparrow$

$2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2NaOH$

$HCl \rightarrow_{\text{электролиз раствора 23\% кислоты } H_2O}$ $K\ (-)\ 2H^+ + 2e \rightarrow H^o + H^o \rightarrow H_2\uparrow$

$A\ (+)\ 2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2\uparrow$

$2HCl + 2H_2O \rightarrow H_2 + Cl_2 + H_2O$

Водород и кислород получают:

$H_2SO_4 \rightarrow_{\text{электролиз раствора 15\% кислоты } H_2O}$ $K\ (-)\ 2H^+ + 2e \rightarrow H^o + H^o \rightarrow H_2\uparrow$

$A\ (+)\ 2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

$H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2 + H_2SO_4$

В случае электролиза раствора серной кислоты в качестве загрязнителей газа могут быть соединения серы.

$KOH \xrightarrow[H_2O]{\text{электролиз раствора 15\% щелочи}}$

$K\,(-)_{(Ni\text{ или }Pt)}\ 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$A(+)_{(Ni\text{ или }Pt)}\ 4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$

$KOH + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 + KOH$

При электролизе гидроксидов натрия или калия – за счет восстановления загрязняющих щелочь карбонат – ионов обнаруживаются следы углеводородов.

В связи с этим для получения более чистого кислорода используют гидроксид бария.

$Ba(OH)_{2\ \text{нас. р-р}} \xrightarrow[H_2O]{\text{электролиз}}$

$K\,(-)_{(Pt)}\ 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$A\,(+)_{(Pt)}\ 4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$

$Ba(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 + Ba(OH)_2$

4.2.2. Синтез неметаллов в окислительно-восстановительных средах

Водород и галогены (кроме фтора) в лабораторной практике чаще получают посредством окислительно-восстановительных реакций в водных растворах.

Водород получают в аппарате Киппа, в школьном приборе для получения газов, или в пробирке с газоотводной трубкой по следующей схеме уравнений реакций:

$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ (аппарат Киппа)

$Al + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2$ (школьный прибор для получения газа)

Хлор получают в колбе Вюрца из концентрированной HCl и диоксида марганца или перманганата, хлората, дихромата калия или других окислителей. Избыток выделяющегося хлора нейтрализует растворами тиосульфата натрия или щелочей.

$4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + 2Cl_2 + H_2O$

$16HCl + 2KMnO_4 \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$

$6HCl + KClO_3 \rightarrow KCl + 3Cl_2 + 3H_2O$

$14HCl + K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$

Вместо соляной кислоты можно использовать ее соли:

$2NaCl + MnO_2 + \underset{50\%\ \text{р-р}}{3H_2SO_4} \rightarrow MnSO_4 + 2NaHSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$

Бром получают в колбе Вюрца с капельной воронкой действием серной кислоты (1:1) на смесь диоксида марганца и бромида калия:

$2KBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + Br_2 + 2H_2O$

или действием серной кислоты на смесь дихромата калия и бромида калия:

$6KBr + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Br_2 + 7H_2O$

Выделяющиеся пары брома пропускают через холодильник, где они сгущаются в тяжелую темно-бурую жидкость, стекающую через аллонж в колбу приемник, помещенную в кристаллизатор с охладительной смесью из снега и поваренной соли (3:1). Все соединительные пробки в установке рекомендуется смазать для герметичности ортофосфорной кислотой. После опыта бром из колбы приёмника перелить в склянку с притёртой пробкой.

Йод можно синтезировать в растворах:

– из йодида калия действием избытка хлорной воды:

$2KJ + Cl_2 \rightarrow 2KCl + J_2$

– действием серной кислоты (1:1) на смесь иодида калия с перманганатом калия по реакции:

$10KJ + 2KMnO_4 + 7H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + MnSO_4 + 5J_2 + 7H_2O$

Исходным сырьем для получения йода могут быть йодаты, т.е. по реакции восстановления в присутствии смеси (1:1) сульфита и гидросульфита натрия или калия:

$2NaJO_3 + 3Na_2SO_3 + 2NaHSO_3 = 5Na_2SO_4 + H_2O + J_2$

0,5н 0,5н 0,5н

Полученный йод в виде осадка промывают водой, слегка подсушивают между листами фильтровальной бумаги, переносят в колбу или термостойкий стакан, которые закрывают круглодонной колбой закрепленной в штативе и осторожно нагревают.

Йод возгоняется, пары его охлаждаются на поверхности колбы в виде кристалликов йода.

Кроме того, йод получают нагреванием смеси твердого порошка йодида калия с дихроматом калия или диоксидом марганца в фарфоровом тигле или чашке закрытой сверху другой большей по размеру фарфоровой чашкой или стеклянной пластинкой. Смесь в тигле (фарфоровой чашке) нагревают и одновременно струей воды охлаждают фарфоровую чашку находя-

щуюся сверху. Йод конденсируется на стенках верхней фарфоровой чашки:

$6KJ + K_2Cr_2O_7 = 3J_2\uparrow + Cr_2O_3 \cdot 4K_2O$

$2KJ + MnO_2 + 2H_2SO_{4\ конц.\ (1\text{-}2\ капли)} = K_2SO_4 + MnSO_4 + J_2 + 2H_2O$

4.2.3. Восстановление оксидов при высоких температурах

Этот метод используется для получения таких неметаллов как бор, кремний. В качестве восстановителей используются щелочные металлы, магний, алюминий. Однако получить бор и кремний в чистом виде практически не удается, т. к. при высоких температурах, при которых проводится синтез, образующийся бор или кремний вступают во взаимодействие с большинством металлов, образуя бориды, силициды, а с углеродом образуя карбиды:

$$B_2O_3 + 6Na \xrightarrow{t^\circ} 2B + 3Na_2O$$

$$B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow{t} 2B + 3MgO$$

$$B_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t} 2B + Al_2O_3$$

$$B_2O_3 + 3C \xrightarrow{t} 2B + 3CO$$

$$SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{t} Si + 2MgO$$

$$3SiO_2 + 4Al \xrightarrow{t} 3Si + 2Al_2O_3$$

4.2.4. Восстановление галогенидов при высоких температурах

Восстановлением хлоридов бора, кремния фосфора металлами получают соответствующие неметаллы:

$$BCl_3 + Al \xrightarrow{t^\circ} AlCl_3 + B$$

$$SiCl_4 + 2Zn \xrightarrow{t} 2ZnCl_2 + Si$$

$$2PCl_3 + 3Hg \xrightarrow{t^\circ} 3HgCl_2 + 2P_n$$

Наиболее ценным является метод восстановления галогенидов бора водородом:

$$2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HCl$$

Используют также алюмотермическое восстановление гексафторосиликата калия:

$$3K_2[SiF_6] + 4Al = 3Si + 2K[AlF_4] + 2K_2[AlF_5]$$

4.2.5. Реакции термического разложения

Более чистый бор и кремний получают термическим разложением боранов, силанов, т.е. пропускают летучие гидриды бора и кремния через нагретые трубки, где они разлагаются:

$$2BH_3 \xrightarrow{t} 2B + 3H_2$$

$$SiH_4 \xrightarrow{t} Si + 2H_2$$

Однако, опасна самовоспламеняемость гидридов в присутствии O_2. Кроме того, этот метод неэкономичен, так как обеспечивает небольшой выход неметалла. Данные факторы снижают ценность этого метода.

Наряду с этим в синтезе бора, кремния используется термическое разложение галогенидов:

$$2BCl_3 \xrightarrow{t^\circ} 2B + 3Cl_2\uparrow$$

$$SiCl_4 \xrightarrow{t} Si + 2Cl_2\uparrow$$

Реакции термического разложения широко используются в синтезе азота, кислорода:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O$$

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t} N_2 + CO_2 + H_2O + 3H_2$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

$$2NH_2OH \xrightarrow{t^\circ} N_2 + 2H_2O + H_2$$

$$2NH_3 \xrightarrow{t} N_2 + 3H_2$$

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2,\ t} 2KCl + 3O_2$$

$$2KMnO_4 \xrightarrow{t} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

$$2KNO_3 \xrightarrow{t} 2KNO_2 + O_2$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2,\ t} 2H_2O + O_2$$

В промышленности азот и кислород получают путем сжижения воздуха. В лабораторной практике синтеза чистый азот получают по реакциям:

$$4NH_3 + O_2 + 4CuO \xrightarrow{t} 2N_2 + 4Cu + 6H_2O$$

$$2KNO_3 + 5Fe \xrightarrow{t^\circ} K_2O + 5FeO + N_2$$

Серу, как и ***углерод,*** не принято синтезировать в лабораторной практике, т.к. это доступные, распространенные природные вещества. В случае крайней необходимости можно осуществить синтез по схеме синтеза серы:

$$CuS + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + S\downarrow + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$FeS_2 \xrightarrow{t} FeS + S$$

$$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$$

$$H_2S + 2HNO_3 \rightarrow S + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$H_2S + J_2 \rightarrow 2HJ + S$$

$$2C + SO_2 \xrightarrow{t} 2CO + S$$

При получении углерода необходимо сжечь кусок дерева, бумагу или провести синтез:

$$CH_4 \xrightarrow{t^\circ} C + 2H_2$$

$$2Mg + CO_2 \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + C$$

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{t^\circ} Ca(CN)_2 \rightarrow C_2N_2 + Ca$$

$$C_2N_2 \rightarrow 2C + N_2$$

$$4P + 5CO_2 \rightarrow 2P_2O_5 + 5C$$

$$4Na + CS_2 \rightarrow 2Na_2S + C$$

При выборе метода синтеза неметаллов руководствуются следующими факторами: сырье должно быть доступное, дешевое; процесс синтеза должен быть простой не требующий сложного оборудования и должен он быть как можно более экологичный.

Синтез неметаллов требует особых мер защиты и соблюдения правил техники безопасности. Большинство установок по синтезу неметаллов собирают в вытяжных шкафах с хорошей вентиляцией. При осуществлении синтеза используют защитные очки и резиновые перчатки. Следят за герметичностью приборов, разбирают установки, изучают содержимое тиглей после охлаждения. Полученные неметаллы помещают в специальные склянки для их хранения, излишние газы нейтрализуют, пропуская через соответствующий раствор. Для синтеза неметаллов важно знать и уметь приготовить зажигательные и охладительные смеси.

4.2.6. Методы лабораторного синтеза неметаллов

Синтез брома

Бром Br_2 – тяжёлая жидкость, образует темно-красные пары, цвет брома в отраженном свете темно-фиолетовый, почти черный, в проходящем свете тёмно-красный, плотность 3,102 г/см^3, t кип = 58,78 °С, при t = –7,3 °С затвердевает в желто-зеленую массу с металлическим блеском, хорошо растворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлорофор-

ме, бензоле, хуже в воде, растворим в HCl, HBr и растворах KBr. Насыщенный водный раствор брома – бромная вода. При нагревании бром выделяется из раствора. Бром сильно ядовит. ПДК – 0,0002 мг/л, пары его действуют на слизистую оболочку, вызывают слезотечение, кашель, головокружение, головную боль, кровотечение (удушье, бронхит).

Техника безопасности:

При отравлении следует немедленно промыть глаза, нос и рот слабым раствором питьевой соды, пить горячее молоко или кофе. При попадании брома на кожу необходимо немедленно промыть пораженное место сначала небольшим количеством воды, а затем многократно раствором $NaHCO_3$. Работу проводить в вытяжном шкафу, все соединения установки для получения брома рекомендуется смазать тальком или концентрированной ортофосфорной кислотой. В поглотительные склянки наливают 20% раствор щелочи NaOH или KOH

1. В колбу Вюрца поместить смесь из 4 г бромида калия и 2 г диоксида марганца. Колбу закрыть пробкой с делительной воронкой. Соединить колбу Вюрца с холодильником, на другой конец которого надеть аллонж, опущенный в колбу приемник. Приемник поместить в кристаллизатор с охладительной смесью из снега и поваренной соли (3:1). Через капельную воронку прилить в колбу концентрированного раствора серной кислоты, пустить через холодильник ток воды. Содержимое колбы Вюрца умеренно нагреть (рис. 23). Бром выделяется в виде красно-бурых паров, сгущающихся в холодильнике в тяжелую темно-бурую жидкость. После опыта бром из колбы приемника перелить в склянку с притертой пробкой.

Жидкий бром собирают под слоем дистиллированной H_2O, приемник помещают в охлажденную смесь или в снег. Остатки выделяющегося брома можно пропустить через поглотительные склянки с 20% раствором щелочи NaOH или KOH.

$2KBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Br_2$

$Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H_2O$

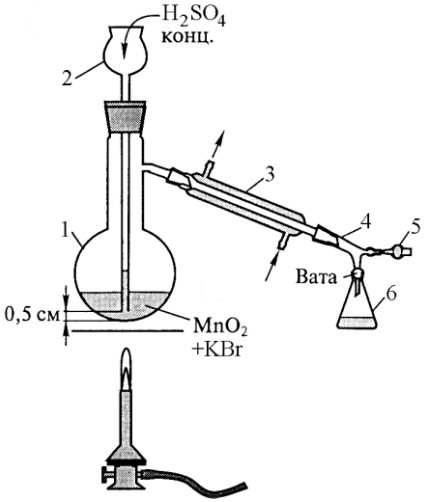


Рис. 23. Прибор для получения брома:
1 – колба Вюрца; 2 – воронка; 3 – холодильник; 4 – аллонж;
5 – хлоркальциевая трубка с натронной известью;
6 – колба-приемник

2. Бром можно получить окислением бромистоводородной кислоты. В пробирку насыпать 1,5 г диоксида марганца и прилить 5 мл концентрированного раствора бромистоводородной кислоты (рис. 24). Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустить в сухую пробирку охлаждённую льдом. Отверстие пробирки закрыть ватным тампоном. Слегка нагревая

реакционную смесь, собрать выделяющийся бром. Для получения бромной воды пропустить пары брома через воду.

$4HBr\ (конц) + MnO_2 \rightarrow MnBr_2 + 2H_2O + Br_2$

$Br_2 + H_2O = HBr + HBrO$

3. Получение брома вытеснением его из солей. Наливают в пробирку 2–3 мл насыщенного раствора бромида калия и пропускают через него сильный ток хлора. Полученный бром отогнать в пробирку приёмник.

4. Для получения насыщенной бромной воды в склянку с притертой пробкой наливают 100 мл воды и 5 мл брома, склянку закрывают пробкой и сильно встряхивают, изредка приоткрывая пробку, чтобы дать выход скопившимся парам брома.

Качественная реакция: бром легко растворяется в толуоле, давая характерное красно-фиолетовое окрашивание.

Синтез хлора:

Хлор Cl_2 – зеленовато-жёлтый газ с резким удушливым запахом. Плотность (по воздуху) 2,486 г/см^3. При нормальных условиях 1 л газа весит 3,214 г. При О °С и давлении 6 бар сгущается в золотисто-жёлтую жидкость. Тпл. = –101,3 °С, Ткип. = –34,7 °С. При насыщении хлором охлаждённой воды образуется твёрдый клатрат. Растворим в воде, поэтому его собирают над насыщенным раствором хлорида натрия, горячей водой или концентрированной серной кислотой.

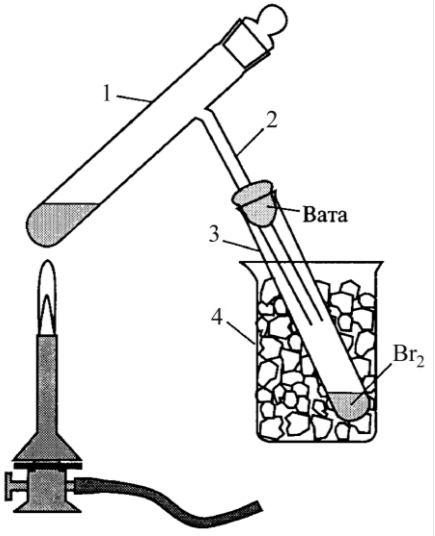


Рис. 24. Прибор для получения брома окислением бромистоводородной кислоты оксидом марганца (IV)
1 – пробирка Вюрца; 2 – газоотводная трубка;
3 – пробирка-приемник; 4 – баня со льдом и водой

Вода, растворяя хлор, окрашивается в зеленоватый цвет и приобретает запах хлора. Растворим в четырёххлористом углероде и концентрированной соляной кислоте.

Техника безопасности:

Вдыхание хлора вызывает удушливый кашель, при больших количествах хлора наступает кровохарканье. Необходимо срочно вдыхание кислорода, выводят на свежий воздух. Пострадавшему дают молоко, согревают конечности.

1. Синтез хлора ведут из соляной кислоты действием различных окислителей. Насыпают в колбу Вюрца оксида марганца (IV) или (перманганат калия, дихромат калия, манганат калия, хлорную известь и др.) и добавляют из капельной воронки концентрированную соляную кислоту (рис. 25). Колбу нагревают. Выделяющийся газ – хлор собирают в цилиндр или пропускают в склянку с водой, получая хлорную воду, или через раствор гидроксида натрия или калия, получая жавелевую воду:

$4HCl\ (конц) + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$

$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$

$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$

2. Аналогичным способом получают хлор, заменив соляную кислоту смесью хлорида натрия и серной кислоты. Смешивают 6 в.ч. MnO_2 и 3 в. ч. NaCl и добавляют тёплой разбавленной (1:1) серной кислоты или можно добавить несколько капель концентрированного раствора серной кислоты. Смесь подогревают. Выделяющийся хлор собирают в цилиндр или пропускают через воду.

$2\ NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$

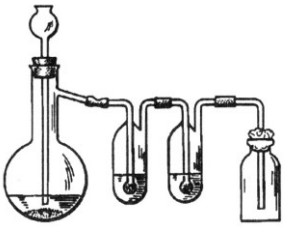


Рис. 25. Прибор для получения газообразного хлора

3. Самым удобным способом лабораторного синтеза является окисление перманганатом калия соляной кислоты. В колбу Вюрца помещают 10 г перманганата калия и из капельной воронки приливают соляной кислоты (пл 1,17 г/см^3) (рис. 26). Колбу нагревают и собирают выделяющийся хлор. Для получения сжиженного газа, газоотводную трубку колбы Вюрца опускают в пробирку, охлаждённую снаружи твёрдым угольным ангидридом (сухим льдом), смоченным ацетоном.

$16HCl + 2KMnO_4 \rightarrow 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2 + 2KCl$

4. В качестве окислителя соляной кислоты можно использовать дихромат калия, однако выделяющийся хлор будет загрязнён хлороводородом, оксидами хлора, углекислым газом и водяными парами. В связи с этим требуется очистка получаемого хлора. Для очистки от хлороводорода газ пропускают через склянки с водой, затем через склянку с конц. серной кислотой. Для очистки от оксидов хлора газ пропускают через накалённую докрасна трубку, наполненую асбестом. Очищенный хлор пропускают через U-образную трубку, охлаждаемую смесью льда и соли и затем сушат прокалённым хлоридом кальция или оксидом фосфора.

$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2 + 2KCl$

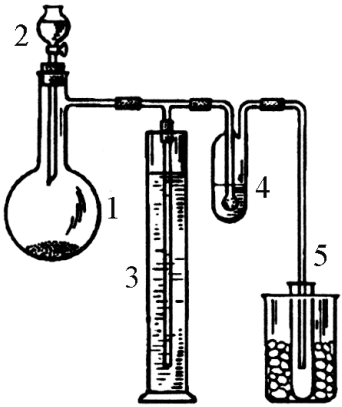


Рис. 26. Прибор для получения сжижженого хлора взаимодействием соляной кислоты с перманганатом калия. 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – цилиндр; 4 – промывалка; 5 – газоотводная трубка прибора, помещенная в пробирку охлаждённую льдом

5. Можно получить хлор электролизом водного раствора хлорида натрия (рис. 27).

Синтез йода

Йод – хрупкие, нежно-серые с металлическим блеском кристаллы ромбической системы, пары йода имеют тёмно-фиолетовый цвет. Запах неприятный несколько похожий на хлор, плотность 4,940 г/см^3, t пл = 113,7 °С, t кип = 184,35 °С, мало растворяется в воде, хорошо растворяется в этиловом спирте, бензоле, хлороформе и других органических растворителях.

Техника безопасности:

Пары йода раздражают слизистые оболочки, йод может вызвать ожог. При отравлении следует вдыхать водяные пары с примесью аммиака, при поражении глаз промыть их 1% раствором тиосульфата натрия.

1. Смешать 1 г йодида калия с 1,5–2 г дихромата калия. Смесь растереть, поместить в фарфоровую чашку и закрыть сверху другой большей по размеру фарфоровой чашкой. Смесь в чашке нагреть. Одновременно охлаждают струей воды фарфоровую чашку находящуюся сверху. Йод конденсируется на стенках верхней фарфоровой чашки.

$4KJ + 2K_2Cr_2O_7 + O_2 = 4K_2CrO_4 + 2J_2$

$6KJ + K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 \cdot 4K_2O + 3J_2$

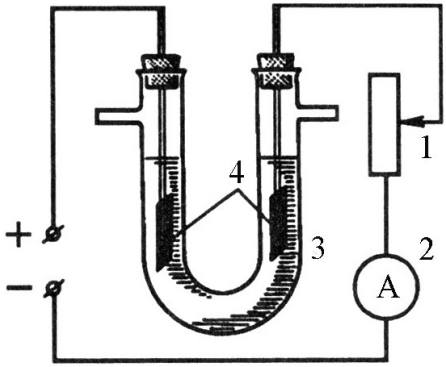


Рис. 27. Прибор для получения хлора электролизом
1 – реостат; 2 – амперметр; 3 – U-образная трубка;
4 – угольные электроды

2. Налить в стакан 15–20 мл йодида калия (0,5 Н р-р) и постепенно добавлять свежеприготовленную хлорную воду до образования обильного осадка йода. Раствор слить. Осадок подсушить, перенести в термостойкий стакан, который накрыть круглодонной колбой, закрепленной в штатив. Стакан осторожно нагреть. Йод возгоняется, пары его охлаждаются на поверхности колбы в виде кристалликов йода (рис. 28 а).

$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2$

3. Налить в стакан 20 мл йодата натрия, помешивая прилить смесь (1:1) сульфита или гидросульфита натрия до выпадения осадка. Осадок промыть водой, подсушить, поместить в колбу, горло которой закрыть ватным тампоном, осторожно нагреть. Колба наполняется густыми фиолетовыми парами, при охлаждении колбы на ее стенках оседают блестящие кристаллики йода.

$2NaJO_3 + 5Na_2SO_3 + H_2O = J_2 + 5Na_2SO_4 + 2NaOH$

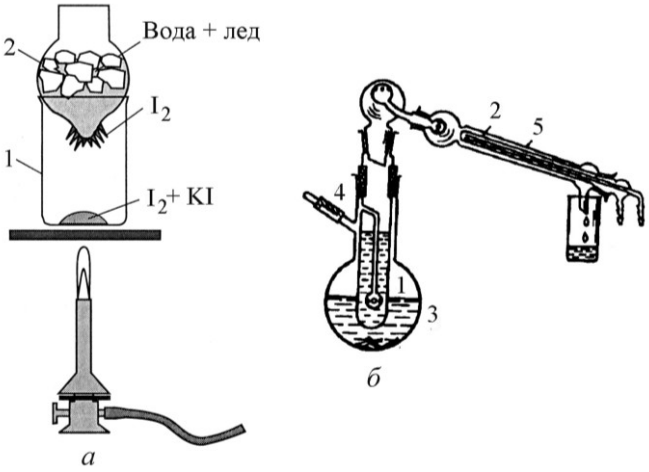


Рис. 28. *а* – Прибор для сублимации йода: 1 – стакан; 2 – колба. *б* – Прибор для отгонки йода с водяным паром: 1 – пробирка; 2 – пальчиковый холодильник; 3 – колба Вюрца; 4 –открытый зажим на отводе колбы; 5 – поверхность рубашки холодильника

4. Препарат более чистый можно получить путём возгонки технического йода. Растереть 6 г йода с 2 г оксида кальция и 1 г йодида калия. Смесь поместить в стакан, находящийся на песочной бане. Сверху стакан закрывают часовым стеклом, на которое наливают немного холодной воды. При нагревании йод возгоняется и оседает на часовом стекле в виде игольчатых кристаллов, которые в дальнейшем смывают спиртовым раствором йодида калия.

Качественный анализ:

$$2J_2 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{желтый осадок}}{PbJ_2\downarrow} + 2HNO_3 + 2HJO$$

Синтез бора

Бор – серо-чёрный (кристаллический) или коричневый (аморфный). Тугоплавкий, очень твёрдый, хрупкий. Химически пассивный, не реагирует с водородом, водой, разбавленными кислотами, с разбавленными растворами щелочей. Реагирует с водяным паром, концентрированной азотной кислотой, галогенами, азотом, фтором, сероводородом, щелочами и аммиаком при нагревании.

1. Взять от 2 до 5 г подсушенного оксида бора, растереть его в ступке, добавить 1 г порошкообразного магния. Смесь поместить в тигель, закрыть крышкой и прокалить в электропечи при t° = 800–900 °С. Протекает реакция:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

Охлажденную из тигля смесь поместить в стакан с водой и приливать небольшими порциями конц. соляную кислоту, раствор слить и к продукту вновь добавить раствора соляной кислоты, для более полного удаления оксида магния. Образующийся бор промыть водой, высушить.

2. Если оксида бора в лаборатории нет, то его можно получить обезвоживанием борной кислоты (в железный тигель помещают H_3BO_3 и нагревают на сильном огне) полученную массу охладить растереть и смешать с порошкообразным магнием и далее, как описано выше, получить бор.

3. Взвесить 15 г буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Третью часть её перенести в железный тигель и нагреть до полного удаления влаги. После того как масса перестанет вспучиваться, всыпать в тот же тигель небольшими порциями остальную буру и снова прокалить. Раскалённый тигель охладить снаружи в холодной воде, извлечь стекловидную массу и быстро растереть её в порошок.

4. Приготовить 8 г смеси из обезвоженной буры и порошка магния в массовых отношениях 2:1. Тщательно перемешав, внести смесь в тигель и засыпать сверху порошком сплавленной буры. Тигель закрыть крышкой и сильно прокалить на газовой горелке. Полученное вещество извлечь из тигля (после его охлаждения) и небольшими порциями всыпать в стакан с 50 мл 10% раствора соляной кислоты (*работать под тягой*). Затем отмыть бор от соляной кислоты водой и высушить его в сушильном шкафу.

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \xrightarrow{t^\circ} Na_2B_4O_7 + 10H_2O$$

$$Na_2B_4O_7 + 3Mg \xrightarrow{t^\circ} 2B + 3MgO + 2NaBO_2$$

$$Na_2B_4O_7 + 6Mg + 14HCl \rightarrow 6MgCl_2 + 2NaCl + 4B + 7H_2O$$

Качественный анализ:

$$4B + 4NaOH + 3O_2 \rightarrow 4NaBO_2 + 2H_2O$$

$$NaBO_2 + 2H_2O \rightarrow B(OH)_3 + NaOH$$

$$2B + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow \underset{\text{зеленый цвет}}{2Na\,[B(OH)_4]} + 3H_2$$

$$Na\,[B(OH)_4] \rightarrow NaOH + B(OH)_3$$

<u>Синтез бора из оксида алюминотермией</u>

Смешивают 5 г обезвоженного борного ангидрида с 10 г алюминия и 7,5 г серы. Все вещества должны быть сухими и измельчены в порошок. Смесь помещают в шамотный тигель, засыпают зажигательной смесью, состоящей из 4,5 мас. ч. порошка алюминия и 8 мас. ч. серы и вставляют ленту магния. (*Работу выполняют под тягой!).*

Тигель ставят в сухой песок песчаной бани, поджигают зажигательную смесь и тотчас же закрывают крышкой. Реакция протекает с выделением большого количества теплоты:

$$B_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 2B + Al_2O_3 + Q \qquad 2Al + 3S \xrightarrow{t^\circ} Al_2S_3$$

За счет образования сульфида алюминия выделяется дополнительное количество теплоты.

По окончании реакции тигель охлаждают и разбивают. Освобождают бор от шлака и переносят в стакан, заливают водой и выдерживают 24 ч под тягой.

Осадок, состоящий из бора, оксида и гидроксида алюминия, промывают декантацией водой, затем отбирают кусочки бора и промывают их 10–15 мин разбавленной соляной кислотой, затем для полного освобождения от алюминия бор помещают в концентрированную соляную кислоту. Процесс протекает медленно. В результате получают мелкокристаллический осадок бора, который отмывают декантацией водой от хлорид ионов. Полностью освободить бор от алюминия трудно. Полученный препарат бора содержит 16–17% алюминия.

Синтез кремния

Кремний – крупнокристаллический – темно-серый, с металлическим блеском, твёрдый, очень хрупкий, непрозрачный. Аморфный в виде очень мелких кристаллов – белый (без примесей) или коричневый (с примесями, в основном железа). Плавится с уменьшением объёма. Устойчив на воздухе. В кристаллической форме малореакционноспособный, не реагирует с водой, кислотами. В аморфной форме более активный, реагирует с концентрированной плавиковой кислотой, щелочами.

1. Получение аморфного кремния: 1 г сухого кварцевого песка тщательно перемешать в фарфоровой ступке с 1,5 г порошка Mg. Смесь поместить в пробирку, закреплённую в лапке штатива над листом железа или асбеста, нагреть, сильно прокалить дно пробирки. Как только начнется реакция, нагревание прекратить. Реакция протекает энергично:

$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$

$2Mg + Si = Mg_2Si$

После охлаждения пробирку осторожно разбить и содержимое вместе с осколками стекла ссыпать небольшими порциями в стакан с 20 мл 24% раствора соляной кислоты или в стакан с водой, подкисленной соляной кислотой. *(Работают под тягой).* Темный порошок в виде аморфного кремния оседает на дно стакана с примесями магния, которые можно удалить нагреванием раствора с соляной кислотой. На поверхности жидкости происходят вспышки, сопровождающиеся легкими хлопками.

$Mg_2Si + 4HCl = MgCl_2 + SiH_4$

$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$

По окончании реакции раствор сливают и для полного удаления магния и оксида магния добавляют соляную кислоту. Смесь нагревают на небольшом пламени 1–1,5 ч, затем охлаждают и сливают раствор. Полученный аморфный кремний промывают декантацией водой, отмывая от хлорид ионов.

2. Можно использовать другой метод: взять навеску 3 г оксида кремния и 1 г порошка магния, перемешать, высыпать в отдельный бумажный кулек, помещенный в банку с песком. Сверху насыпать зажигательную смесь (1 г BaO_2 и 0,1 г. Mg), поджечь ее лентой магния. Полученную смесь высыпать в фарфоровую чашку и залить раствором HCl, для более полного удаления магния смесь нагревают до кипения, охлаждают, промывают водой и деконтируют.

Качественный анализ:

$Si + 4NaOH \rightarrow Na_4SiO_4 + 2H_2$

$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2SiO_3\downarrow$

4. 3. Синтез гидридов [1, 10]

Синтез гидридов от летучих ковалентных молекул до твердых кристаллических соединений имеет все большее практическое значение в качестве восстановителей, катализаторов, ракетного топлива, для очистки щелочных металлов, для синтеза различнгых веществ, удаления следов влаги и др.

Бинарные гидриды в соответствии с характером связи подразделяют на 3 группы:

1. Солеобразные гидриды (ионная связь) – это гидриды щелочных и щелочноземельных металлов (твердые вещества, в чистом виде обычно белого цвета и достаточно постоянного состава).

2. Гидриды переходных металлов (характер связи близок к металлической) – обычно они нестехиометрического состава, твердые, хрупкие вещества серого или чёрного цвета.

3. Ковалентные гидриды (ковалентная связь). Ковалентные гидриды включают две категории соединений: летучие и нелетучие полимерные соединения, с электронно-ненасыщенной связью. Летучие гидриды образуют элементы подгруппы углерода, а также металлы и неметаллы последующих главных подгрупп. Многие из них газообразные соединения. Получают их восстановлением галогенидов.

К полимерным, электронно-ненасыщенным гидридам относят гидриды бериллия, магния, алюминия и подгруппы меди, цинка, галлия. Данные гидриды термически неустойчивы.

4.3.1. Синтез ионных гидридов

Практически их получают прямым взаимодействием водорода с металлами. При этом следует учитывать, что при нагревании все гидриды обратимо диссоциируют на Me и H_2. Металл может растворять часть H_2, в соответствии с этим необходимо в ходе синтеза регулировать давление.

Трудность получения конкретного гидрида заключается в нахождении компромисса между работой при возможно более низкой t^0 и проведении реакции синтеза с достаточной скоростью. В некоторых случаях гидрид стехиометрического состава можно получить только при давлениях водорода выше атмосферного.

Другая трудность, возникающая при синтезе большинства ионных гидридов, состоит в том, что гидрид плотным слоем покрывает поверхность металла и затрудняет ход реакции.

Синтез гидридов лития, натрия, калия, кальция:

Гидрид натрия – белые гигроскопичные кристаллы, $T_{пл}$ = 638 °С (под давл.). $T_{разл}$ > 400 °С. Кристаллическая структура подобна NaCl.

Гидрид калия – белые гигроскопичные кристаллы. $T_{пл}$≈400 °С.

Гидрид кальция – кристаллический порошок белого цвета. $T_{пл}$ ≈ 1000 °С. $T_{разл}$ ≈ 600 °С. Разлагается водой, кислотами и спиртами. Кристаллы типа $PbCl_2$ (с координационным числом 4). Является сильнейшим восстановителем и находит применение для получения металлов из их оксидов. Хранить его следует в запаянной ампуле или в склянке с пришлифованной пробкой, залитой парафином.

Синтез проводится с участием водорода и соответствующего металла. Водород получают в аппаратах Киппа. Для данного синтеза должен быть свежезаряженный аппарат Киппа. В фарфоровую реакционную трубку вставляют железную трубку, а в неё железную лодочку со свеженарезанным и очищенным от керосина металлическим литием или натрием, калием, кальцием. Фарфоровую трубку помещают в трубчатую печь. Собирают прибор по схеме (рис. 29).

Для промывки водорода его пропускают через подкисленный раствор перманганата калия или 20% раствор щёлочи. Затем

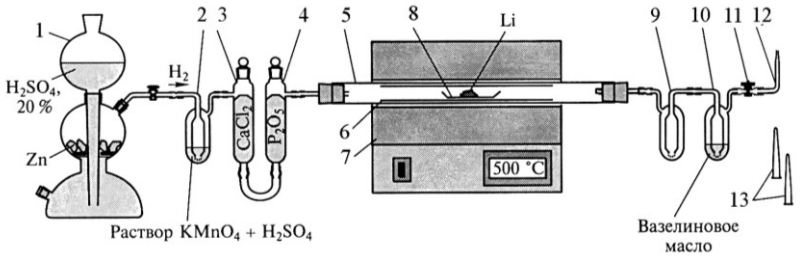


Рис. 29. Прибор для получения гидрида лития
1 – аппарат Киппа; 2, 9, 10 – промывалки;
3, 4 – осушительные колонки; 5 – фарфоровая реакционная трубка; 6 – железная трубка; 7 – печь; 8 – железная лодочка;
11 – зажим; 12 – газоотводная трубка;
13 – пробирки для проверки водорода на чистоту [4]

водород осушают, пропуская его в осушительные колонки поочередно вначале с гранулированным хлоридом кальция, а затем с оксидом фосфора, смешанным со стеклянной ватой. На другом конце трубки закрепляют промывалку с вазелиновым маслом для регулирования пузырьков газа. Необходимо убедиться в том, что прибор герметичен, для этого следует закрыть зажим на выходе установки, открыть полностью кран аппарата Киппа. При этом через все промывалки, в течение не менее 30 сек не должно пробулькивать ни одного пузырька газа. После проверки на герметичность необходимо вытеснить током водорода воздух из прибора и проверить водород, выделяющийся из газоотводной трубки на конце установки на чистоту (*водород должен сгорать без свистящего звука*). Закрыть зажим на выходе газа, открыть полностью кран аппарата Киппа. Нагреть печь до 600–700 ^{o}C. При температуре близкой к 500 ^{o}C начинается взаимодействие металлов с водородом по реакции:

$Li + 1/2H_2 \rightarrow LiH$

$K + 1/2H_2 = KH$

$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$

После прекращения поглощения водорода необходимо отключить печь, охладить установу до комнатной температуры. Извлечь лодочку из трубки, перенести полученный гидрид в бюкс, определить его массу и выход в процентах. Испытать отношение полученного гидрида к воде. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов быстро разрушаются под действием влаги и кислорода воздуха, что иногда сопровождается самовозгоранием. Хранят их в запаянных ампулах, в атмосфере сухого водорода или благородного газа.

Гидрид калия более реакционноспособен, чем гидрид натрия. На воздухе он самовоспламеняется. Поэтому лучше запаять гидрид в реакторе. Для этого, не прекращая сильного тока водорода, вынимают из реактора лодочку с не прореагировавшим калием. Затем, продув систему индифферентным газом, закрывают реактор пробкой и отпаивают отводящий конец. После этого отпаивают конец, соединенный с источником водорода.

Для получения гидрида кальция, очищенный от оксидов металлический кальций, помещают в лодочке в фарфоровую или в

кварцевую трубку и, вытеснив из прибора воздух водородом, нагревают металл в токе совершенно сухого и чистого водорода. Поглощение водорода начинается уже при 300 °С, но скорость реакции мала. Поэтому гидрирование лучше вести при 350–400 °С и заканчивать при 500 °С. Чтобы получить примерно 3 г гидрида, реакцию надо вести 1,5–2 ч. Кальций при данной температуре остается в твёрдом состоянии; реакция осуществляется путем диффузии водорода в металл. Если кальций для реакции взят в виде крупных кусочков, время гидрирования нужно немного увеличить. При более высоких температурах происходит разложение гидрида. После окончания восстановления гидрид охлаждают в приборе в токе водорода, вынимают лодочку и быстро переносят гидрид в ампулу для запаивания. Полученный гидрид обычно покрыт белым налетом, оксида кальция.

Мелкокристаллический гидрид кальция получают прокаливанием кусочков металлического кальция в токе водорода, по описанному выше методу. Полученный гидрид кальция смешивают с порошком металла, смесь загружают в цилиндрический железный патрон с железными пробками и прорезями для выхода газа. Смесь изолируют от стенок слоем прокалённого оксида магния. Патрон вставляют в печь и выдерживают необходимое время. Продукты восстановления получаются в виде однородных мелкокристаллических порошков. Их отмывают от оксидов кальция и магния разбавленным раствором соляной кислоты. Данный метод отличается простотой, позволяет получать очень мелкие чистые порошки гидридов.

(Водород горюч и в смеси с кислородом и воздухом взрывоопасен. Синтез рекомендуется проводить вдали от огня, в маске и в присутствии преподавателя).

4.3.2. Синтез гидридов переходных металлов

Для получения гидридов с металлической связью используют те же методы, что и для приготовления ионных гидридов. При получении гидридов переходных металлов, гидридная пленка, которая покрывает поверхность металла, имеет меньшую плотность, чем сам металл, она покрыта трещинами, кото-

рые не мешают, в отличие от ионных гидридов, взаимодействию металла с водородом.

Однако для гидридов переходных Ме характерна меньшая устойчивость гидридной фазы и уменьшение содержания водорода в ней по мере возрастания атомного номера элемента по рядам и в каждой группе периодической системы.

Гидриды титана и циркония получают из оксидов или хлоридов восстановлением гидридом кальция (гидрид кальция является энергичным восстановителем, при высоких температурах он диссоциирует на атомарный водород и кальций, которые являются сильными восстановителями).

Гидриды переходных металлов (никеля, железа, кобальта, хрома, вольфрама, тантала) можно получить в растворах при взаимодействии эфирных растворов фенилмагнийбромида с безводными галогенидами данных металлов в присутствии водорода. Образуются суспензии или маслоподобные массы гидридов чёрного цвета по реакции:

$2TaCl_5 + 10C_6H_5MgBr + xH_2 \rightarrow 2TaH_x + 5C_{12}H_{10} + 10MgBrCl.$

Гидриды металлов, с заполненными d – орбиталями CuH_2, ZnH_2, CdH_2 обнаруживают сходство с гидридами алюминия и галлия.

За последнее время были предприняты попытки получить гидриды меди, титана, ниобия в водных растворах. При действии кислот (соляной и плавиковой) на металлические порошки титана и ниобия образуются гидриды этих металлов переменного состава.

Несмотря на то, что элементы середины переходных периодов энергично адсорбируют водород, образование гидридов элементами, расположенными в периодической системе Д. И. Менделеева правее и ниже хрома, вызывает сомнение.

4.3.3. Синтез ковалентных гидридов

Ковалентные гидриды нельзя получить прямым соединением, для их синтеза используют три метода:

1. Кислотный гидролиз сплава металла получаемого гидрида с активным металлом, например, Са или Mg. Для синтеза внача-

ле получают сплав и на него действуют ортофосфорной кислотой, по схеме:

$Mg_2Ge + H_3PO_4 \rightarrow H_2 + GeH_4 + Ge_2H_6 + Ge_3H_8 + Mg_3(PO_4)_2$.

Этот метод отличается простотой, низкой стоимостью и возможностью получать высшие гидриды.

2. Восстановление галогенида Ме или другой соли гидридом активного металла или комплексным гидридом, по реакции:

$$SnCl_4 + LiAlH_4 + \text{разб. соляная к-та} \xrightarrow{\text{эфир}} SnH_4 + LiCl + AlCl_3$$

$$Ge(NO_3)_4 + 4NaBH_4 \xrightarrow{\text{р-р}} GeH_4 + 4NaNO_3 + 4H_3BO_3$$

3. Действие разряда (микроволнового, радиочастотного) на моногидриды:

$SiH_4 \rightarrow Si_2H_6 + Si_3H_8 + Si_4H_{10}\ldots$

$GeH_4 + AsH_3 \rightarrow GeH_3AsH_2 + Ge_2H_6 + \ldots$

Второй и третий методы – используются для получения силанов и германов.

4.4. Синтез боридов, карбидов, нитридов, силицидов [1, 10]

Для данных соединений характерен металлический характер. Установлено, что металлическая проводимость уменьшается в следующей последовательности: металл > карбид > нитрид > борид

К этой группе относятся соединения элементов побочных подгрупп четвертой, пятой и шестой групп периодической системы. Все они характеризуются высокой химической устойчивостью, твердостью и являются тугоплавкими соединениями. Например, температуры плавления HfC = 3890 °C; ZrN = 2895 °C.

К соединениям с решеткой алмаза относятся нитриды, карбиды алюминия, бора, кремния (AlN; B_4C; BN; SiC). Данные соединения характеризуются высокой химической устойчивостью, твердостью и являются тугоплавкими соединениями, не обладают металлической проводимостью.

Карбиды, нитриды, силициды щелочных и щелочноземельных металлов солеобразные соединения. Твердые соединения, бесцветны и образуются в кристаллическом состоянии.

Солеобразные или ионные карбиды и нитриды получают либо непосредственным взаимодействием металлов с азотом (или NH_3) или углеродом, либо восстановлением оксидов металлов аммиаком или углеродом. Реакцию проводят в трубчатых печах.

$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$ $3Ca + 2NH_3 = Ca_3N_2 + 3H_2$

(Схема прибора идентична для получения большинства нитридов (рис. 30–31). Металл в измельчённом виде помещают в фарфоровую или кварцевую лодочку, которую размещают в фарфоровой трубке и помещают в электропечь. Трубку закрывают пробками, в которые вставлены газоотводящая и газоподводящая трубки. После полного вытеснения воздуха азотом или аммиаком включают электропечь. Газы пропускают медленной струёй в течение 2–3 часов. Применяемый азот не должен содержать паров воды и примесей кислорода. Для очистки азота его пропускают через раскаленную трубку, наполненную медными стружками.

При получении карбида используют наиболее чистый углерод (сажу или уголь, полученный прокаливанием чистого сахара).

$Ca + 2C \rightarrow CaC_2$ $2CaO + 5C \xrightarrow{t=2000^\circ} 2CaC_2 + CO_2$

Для уменьшения t° используют смесь: $CO+H_2$, которую тщательно очищают от следов кислорода.

Карбиды и нитриды щелочных металлов являются малоустойчивыми соединениями и разлагаются при t = 300–350°. Более устойчивы соединения щелочноземельных металлов.

Металлоподобные нитриды, карбиды получают непосредственным взаимодействием азота или аммиака с металлом или оксида металла с углеродом при высоких температурах по описанной выше схеме.

$Me + N_2 \xrightarrow{t = 800–1200^\circ} Me_3N_2, AlN$ $3Mg + 2NH_3 \xrightarrow{t^\circ} Mg_3N_2 + 3H_2$

$3Cu_2O + 2NH_3 \xrightarrow{t = 250} 2Cu_3N + 3H_2O$ при 250–280 °C

$MeO + C \rightarrow MeC + CO$

Можно получить металлоподобные карбиды и нитриды по реакции:

а) с гидридами: $2CuCl + C_2H_2 \rightarrow Cu_2C_2 + 2HCl$

б) разложением амидов: $3Cd(NH_2)_2 \rightarrow Cd_3N_2 + 4NH_3$

в) взаимодействием с оксидами:

$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$ $\qquad 2TiO_2 + 4C + N_2 \rightarrow 2TiN + 4CO$

г) выделение из газовой фазы: металл или галогенид металла реагирует с галогенидами бора, углерода или кремния в атмосфере водорода (метод наращивания). Для получения нитридов в пары галогенидов металлов вводят аммиак.

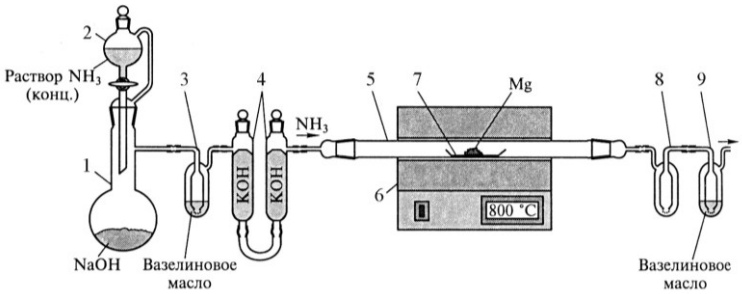


Рис. 30. Прибор для получения нитрида магния:
1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3, 9 – промывалки-счетчики пузырьков; 4 – осушительные колонки;
5 – кварцевый реактор; 6 – трубчатая печь;
7 – лодочка с магнием; 8 – предохранительная промывалка

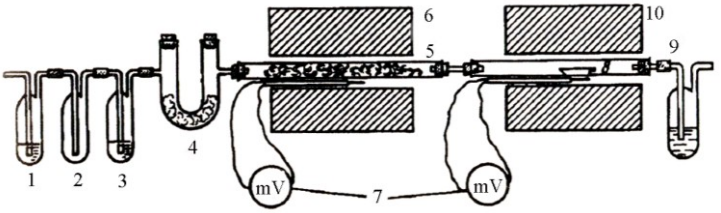


Рис. 31. Прибор для получения нитрида магния взаимодействием магния с азотом: 1 – раствор щелочной пирогаллола;
2 – пустая склянка; 3 – концентрированный раствор H_2SO_4;
4 – слой стекловаты с фосфорным ангидридом;
5 – фарфоровые трубки; 6, 10 – трубчатая печь;
7 – термопары; 8 – лодочка; 9 – кварцевая трубка

Металлоподобные карбиды представляют собой твёрдые растворы внедрения углерода или азота на основе данного металла.

Ковалентные карбиды и нитриды практически получают так же как ионные, но поскольку многие оксиды элементов, образующих гидриды и нитриды являются весьма устойчивыми соединениями, приходится применять более жесткие условия.

Получение карбидов кремния и бора:

$$SiO_2 + 3C \xrightarrow{t = 2000^\circ} SiC + 2CO$$

$$B + C \xrightarrow{t^\circ}$$

$$B + CO \xrightarrow{t^\circ} B_4C + CO_2$$

Нитрид алюминия можно получить синтезом из простых веществ: при высоких температурах: t=150 °C, t=650 °C, 820 °C, 1100–1200 °C

$$2Al + N_2 \xrightarrow{t^\circ} 2AlN$$ – гидролизуется на влажном воздухе с выделением NH_3, $t_{пл} = 2200$ °C

Нитрид бора получают по реакции:

$$B_2O_3 + 3C + N_2 \xrightarrow{t = 1000^\circ} 2BN + 3CO$$

$$B_2O_3 + NH_2CONH_2 \rightarrow 2BN + CO_2 + 2H_2O$$

белый легкий порошок в воде гидролизуется, $T_{пл} > 2800$ °C.

Данные карбиды и нитриды проявляют сверхтвёрдость, высокую коррозийную устойчивость.

Силицид магния – довольно твёрдые и очень хрупкие бледно-синие кристаллы. Соединение устойчиво к щелочам, разлагается кислотами с образованием сплавов и водорода. Получают по реакции:

$$4Mg + SiO_2 \rightarrow Mg_2Si + 2MgO$$

4.5. Синтез карбонилов

Карбонилы-соединения образуемые металлами d семейства и оксидом углерода (II)

Получают их следующими путями:

1. Действием оксида углерода на металлы при повышенном давлении и температуре (при нормальном давлении эта реакция идет только с никелем и железом).

$$Ni + 4CO \xrightarrow{t^\circ} Ni(CO)_4$$

$$Co + 4CO \xrightarrow{t^\circ} Co(CO)_4$$

2. Взаимодействие оксида углерода с галогенидами или сульфидами металлов при повышенной t^0 и высоких давлениях, в качестве реагента связывающего галоген используют медь:

$$NiJ_2 + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4J_2$$

$$2Ni(CO)_4J_2 + 4Cu \rightarrow 4CuJ + [Ni(CO)_4]_2$$

3. Взаимодействие оксида углерода с безводным хлоридом металла в присутствии восстановителя:

$$2CrCl_3 + 12CO + 3Zn \rightarrow 2Cr(CO)_6 + 3ZnCl_2$$

$$MoCl_6 + 6CO + 3Zn \rightarrow Mo(CO)_6 + 3ZnCl_2$$

При образовании карбонилов работает правило эффективного атомного номера. Суть его в том, что каждый металл вступает в реакцию таким образом, что у него оказывается число электронов, равное числу электронов ближайшего последнего инертного газа. Так, никель, имеет 28 электронов реагирует с 4 молекулами CO, получает еще 8 электронов, общее число получается 36 электронов, что соответствует атомному номеру криптона.

Термическая устойчивость карбонилов уменьшается по ряду (периодам) для чётных порядковых номеров:

$$Cr(CO)_6 > Fe(CO)_5 > Ni(CO)_4$$

для нечётных:

$$Mn_2(CO)_{10} > Co_2(CO)_8$$

Синтез карбонилов:

Для получения карбонилов необходимо собрать прибор по схеме (рис. 32).

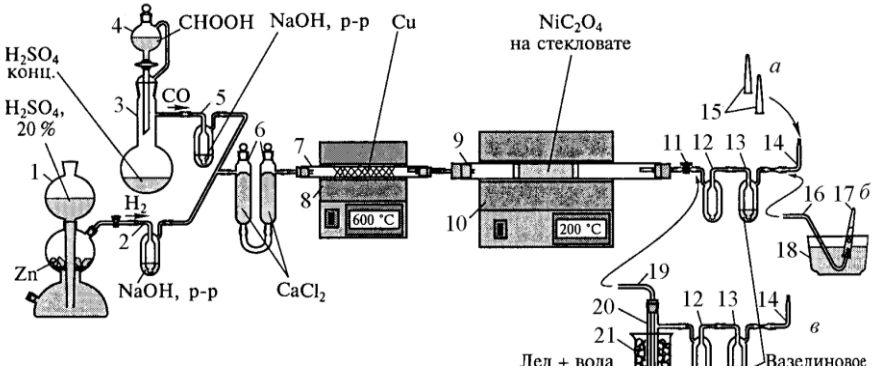


Рис. 32 Прибор для получения карбонила никеля
а – проверка водорода на чистоту; *б* – проверка оксида углерода (II) на чистоту; *в* – получение карбонила никеля;
1 – аппарат Киппа; 2, 5, 13 – промывалки; 3 – колба Вюрца;
4 – капельная воронка; 6 – осушительные колонки;
7, 9 – кварцевые реакторы; 8, 10 – печи; 11 – зажим;
12– предохранительная промывалка; 14, 16 – газоотводящие трубки; 15, 17 – пробирки для проверки водорода и оксида углерода (II) на чистоту; 18 – кристаллизатор;
19 – газоподводящая трубка; 20 – пробирка Вюрца;
21 – баня со льдом и водой [4]

В одну трубку внести порошка или мелких стружек меди (для осушки и очистки газов), в другую реакционную трубку на стекловате внести оксалата никеля. Установку проверить на герметичность. Проверить чистоту выделяющегося водорода и чистоту выделяющегося оксида углерода (пробы данных газов должны спокойно сгорать без взрыва).

Нагреть медь в печи до 600–650 °С, затем медленно увеличивать температуру в печи с реакционной трубкой до 170–190 °С (не выше 200 °С). После разложения оксалата никеля осторожным нагреванием в пламени горелки удалить сконденсировавшуюся воду в реакционной трубке. Дать печи охладиться до 80 °С. Затем пропустить через прибор медленный ток оксида углерода при температуре в печи 70–80 °С (температуру печи изменять не рекомендуется). Когда в приёмнике соберётся 0,5–1 мл жидкости, прекратить подачу оксида углерода, выключить

печь и включить подачу водорода, чтобы в его токе охладить прибор.

$Ni(CO)_4$ – окисляется на воздухе, при зажигании горит ярко светящимся пламенем. При пропускании через трубку, нагретую до 200 °С на стенках трубки образуется блестящее никелевое зеркало.

(Карбонил никеля и оксид углерода ядовиты. Водород и оксид углерода в смеси с воздухом взрывоопасны, При разборке прибора следует остерегаться вдыхания газообразных продуктов).

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_2O +$ кизельгур (растертый SiO_2) + $+ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow NiC_2O_4 +$кизельгур $\rightarrow NiC_2O_4 \rightarrow Ni + CO \rightarrow$ смесь охладить $\rightarrow Ni(CO)_4$ $t = 70–80°$

$Ni(CO)_4$ – чрезвычайно ядовитая бесцветная жидкость

$T_{пл} = –25$ °С $T_{кип} = 43$ °С

Примечание: кизельгур – растертый кварц (SiO_2) измельченный песок.

4.6. Синтез оксидов

При получении оксида нужно знать изобарно-изотермический потенциал образования данного оксида, а также устойчивость других оксидов того же элемента.

Если термодинамические характеристики оксидов мало отличаются одна от другой, то при синтезе такого оксида встретится ряд трудностей. Целесообразнее брать оксиды с большим различием термодинамических характеристик.

Кроме того, низшие и промежуточные оксиды, получаемые при высоких t^0 могут существовать только в определенной окислительно-восстановительной среде. В этих случаях можно применять буферные смеси, один из компонентов которых является восстановитель, другой окислитель. К таким газовым смесям относят CO и CO_2, H_2 и водяной пар. В зависимости от количественного соотношения компонентов в смесях могут преобладать либо окислительные, либо восстановительные свойства. Иногда получение оксида необходимого состава удается в том случае, если состав газовой смеси поддерживают в определенном интервале концентраций и температур:

Так, например,

$$MoO_3 + H_2 \xrightarrow[t = 470°]{t = 450°} \begin{matrix} MoO_2 + H_2O \\ Mo + H_2O \end{matrix}$$

$$Fe_2O_3 + H_2 + H_2O \xrightarrow{t = 820–830°} 2FeO + 2H_2O$$

Оксид железа (II) получают при содержании ≈ 26% водорода в смеси. Если концентрацию водорода увеличить, то оксид Fe (II) восстановится до металла. Если увеличить концентрацию водяного пара, то происходит окисление до оксида железа (III). Большинство оксидов Ti_2O_3, Zr_2O_3, VO, V_2O_3, MoO_2, Mo_2O_5, WO_2, W_2O_5 можно получить действием металлов на высшие оксиды при высокой t^0 в глубоком вакууме или атмосфере инертного газа. Исходные вещества применяют в виде мелкодисперсных порошков. Для увеличения контакта между частицами вещества тщательно перемешивают и прессуют.

В лабораторном синтезе оксидов используют следующие методы:

– окисление металлов, низших оксидов кислородом,

– восстановление высших оксидов водородом или тем же металлом;

– термическое разложение солей,

– термическое разложение гидроксидов и кислот,

– анодная поляризация металлов и их сплавов.

4.6.1. Реакции окисления и восстановления при получении оксидов

Низшие и промежуточные оксиды при высоких температурах в присутствии кислорода воздуха неустойчивы. Получают их тремя путями:

– **окислением простого вещества или более низшего оксида,** в котором элемент находится в более низкой степени окисления, соответствующими окислителями при высоких t (данный способ используется для получения оксидов металлов и неметаллов).

– **восстановление высшего оксида** при высоких t^0 с помощью водорода или оксида углерода при высоких t^0.

– восстановление оксида металла тем же металлом, который входит в состав оксида.

Получение оксидов методом окисления. Большая часть металлов и их сплавов неустойчива на воздухе (из-за наличия в нем кислорода, паров воды и двуокиси углерода) и проявляет тенденцию к образованию оксидов. Скорость окисления при низких температурах обычно очень мала, поэтому в процессе синтеза оксидов в лаборатории применяют высокие температуры. Таким способом можно получить оксиды BaO, MgO, CaO, SrO.

Этот метод имеет ***ряд недостатков***:

1. Взаимодействие кислорода со щелочными металлами в большинстве случаев приводит к образованию пероксидных соединений.

2. При высокой температуре оксиды летучих металлов (таких как Zn или Cd) образуются в виде аэрозолей, из которых затем трудно получить препарат.

3. Платина и другие тяжелые металлы при нагревании в атмосфере кислорода покрываются слоем оксида, который затрудняет дальнейшее взаимодействие.

4. При высоких температурах некоторые оксиды (например, серебра и палладия) начинают диссоциировать с образованием соответствующих металлов и кислорода.

5. Чистота получаемых оксидных препаратов (оксиды V, W, Fe, Co, Mn, Cu, Mo, Pb и других металлов) в ряде случаев снижается за счет того, что при нагревании высшие оксиды разлагаются до низших.

Несмотря на то, что в связи с данными недостатками метод редко используют в лабораторной практике, он представляет практический интерес для промышленности (но дорог, так как предусматривает окисление чистых металлов, которые требуется получить в чистом виде, до оксидов) и теоретический интерес для исследователя, поскольку хорошо изучен и позволяет проследить термодинамические закономерности процесса окисления.

Примерный перечень реакций окисления с получением оксидов:

1. Окисление металлов кислородом:

$2Mg + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2MgO$

$4Cu + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Cu_2O$

2. Окисление неметаллов кислородом, озоном:

$3Br_2 + 4O_3 \rightarrow 6BrO_2$

$Cl_2 + 3O_3 \rightarrow Cl_2O_3 + 3O_2$

$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$

Таким путем можно получить следующие оксиды: CO_2, SO_2, NO, H_2O, O_2F_2, P_4O_{10}, SeO_2 и т. д.

3. Окисление соединений металлов кислородом:

$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$

$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$ (t = 650–750 °C)

4. Окисление металлов или их соединений оксидами, кислородосодержащими кислотами или их солями:

$2Rb + HgO \rightarrow Rb_2O + Hg$

$Sn + 2HNO_3 \rightarrow \beta\text{-}SnO_2 + NO_2 + NO + H_2O$

$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$

5. Окисление сложных веществ:

$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$

$2TiNO_3 + 6KOH + 2Cl_2 \rightarrow Ti_2O_3 + 2KNO_3 + 4KCl + 3H_2O$

$2Pb(CH_3COO)_2 + Ca(OCl)_2 + 4NaOH \rightarrow 2PbO_2 + CaCl_2 + + 4CH_3COONa + 2H_2O$

Примерный перечень реакций восстановления с получением оксидов:

Наиболее часто для получения низших оксидов восстановительным способом применяют **водород** или его смеси с парами воды.

$WO_3 + H_2 \rightarrow WO_2 + H_2O$ (t = 800–900)

$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$ (t = 500)

$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$ (t = 400)

$V_2O_5 + 2H_2 \rightarrow V_2O_3 + 2H_2O$ (t = 900–1000)

$$MnO_2 + H_2 \xrightarrow{t^\circ} MnO + H_2O$$

Чистый водород используют в тех случаях, когда получаемый оксид устойчив в атмосфере водорода – не восстанавливается до металла или до оксидов в более низкой степени окисления. Так титан образует три оксида: TiO, Ti_2O_3 , TiO_2. Восстановление водородом TiO_2 идет только при высоких температурах и с небольшим использованием водорода, при этом образуется Ti_2O_3.

Кроме того, восстановителями в синтезе оксидов используются: **оксид углерода (II), углерод, кремний, бор, металлы,** все реакции протекают при высоких температурах: t^0

$$Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{t^\circ} 2FeO + CO_2$$

$$FeO + CO \xrightarrow{t^\circ} CO_2 + Fe$$

$$ZnO + C \xrightarrow{t^\circ} CO + Zn$$

$$3CdO + 2B \xrightarrow{t^\circ} B_2O_3 + 3Cd$$

$$2MnO + Si \xrightarrow{t^\circ} SiO_2 + 2Mn$$

$$3TiO_2 + Ti \xrightarrow{t^\circ} 2\ Ti_2O_3$$

$$Ti_2O_3 + Ti \xrightarrow{t^\circ} 3TiO \qquad (t = 1600)$$

$$2MoO_3 + Mo \xrightarrow{t^\circ} 3MoO_2 \qquad (t = 580)$$

$$V_2O_3 + V \xrightarrow{t^\circ} 3VO$$

Для получения низших оксидов некоторых элементов можно восстанавливать высшие оксиды **фосфором или серой**. Например, под действием паров фосфора при высоких температурах

TiO_2 или ZrO_2 переходят в Ti_2O_3 и Zr_2O_3. Однако этот способ применяют редко, так как сера и фосфор в парообразном состоянии (около 500–600 °С) восстанавливают большинство легко восстанавливаемых оксидов до металлов и образуют с ними соответственно сульфиды и фосфиды.

Кроме этого, некоторые низшие оксиды можно получать в водных растворах, действуя на соли металлов или на высшие оксиды такими восстановителями, как гидразин, гидроксиламин, углеводы и др, например:

$4Cu(CH_3COO)_2 + N_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2Cu_2O + 8CH_3COOH + N_2$

Необходимо учитывать, что многие низшие оксиды, например, FeO, MnO, MoO_2, WO_2, V_2O_3, Ti_2O_3, TiO при высоких температурах окисляются. Их обязательно обжигают в вакууме или в атмосфере очищенного азота, аргона или гелия, пропуская их через трубку с образцами. Для удаления следов кислорода и паров воды азот перед подачей в реактор пропускают через склянку Вульфа со щелочным раствором пирогаллола.

Различные оксиды спекаются при разной температуре. В некоторых случаях температура близка к температуре плавления оксида. Трудно спекаемые оксиды получают после двукратного обжига в виде плотной керамики. Для этого спечённый образец тщательно растирают в фарфоровой ступке, прессуют, а затем подвергают вторичному обжигу. Если оксид не спекается или для его спекания требуется слишком высокая температура, к нему добавляют в незначительном количестве борной кислоты, буры или нитрата алюминия. Перед прессованием оксид равномерно увлажняют 1% раствором борной кислоты, буры или нитрата алюминия.

Примерный перечень реакций окисления-восстановления с получением оксидов:

$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O$

$Se + 4HNO_3 \rightarrow H_2SeO_3 + 4NO_2 + H_2O$

$2Te + 9HNO_3 \rightarrow Te_2O_3(OH)NO_3 + 8NO_2 + 4H_2O$

$S + 2HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO$

$2Cl_2 + 2HgO \rightarrow Cl_2O + HgO \cdot HgCl_2$

$2F_2 + 2NaOH \rightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O$

$P_2O_5 + 2HNO_3 \rightarrow N_2O_5 + 2HPO_3$

$H_2SeO_3 \rightarrow SeO_2 + H_2O$

$HNO_3 + NH_2SO_3H \rightarrow N_2O + H_2SO_4 + H_2O$

$Te_2O_3(OH)NO_3 \rightarrow 2TeO_2 + HNO_3$

4.6.2. Получение оксидов термическим разложением солей, оснований и кислот

Термическому разложению с образованием оксидов могут подвергаться: пероксиды, гидроксиды, оксогалогениды, йодаты, карбонаты, нитраты, сульфаты, оксалаты, аммонийные соли кислородосодержащих кислот, кислородосодержащие кислоты.

Преимущество метода в том, что **образуются летучие продукты,** которые удаляются из зоны реакции, создают условия для непрерывного смещения равновесия в сторону образования оксида металла. Метод термического разложения очень прост по выполнению, поэтому нашел широкое применение. В качестве исходных веществ, для получения оксидов, чаще используют соли: карбонаты, нитраты, оксалаты, гидроксиды металлов. Каждое из данных соединений нуждается в особых условиях при проведении из них синтеза оксида. Например, несмотря на сильную эндотермичность реакций разложения, синтез вполне осуществим при повышенных температурах:

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ \approx 900^\circ} CaO + H_2O$$

$\Delta H^0_{298} \rightarrow$ 08,9 кДж

Для снятия термодинамического запрета на протекание реакции, чтобы разложить гидроксид кальция достаточно температуру увеличить в 3 раза, а карбонат кальция требует повышения температуры в 4 раза:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ = 1200^\circ} CaO + CO_2$$

В реакции разложения силикатов продуктами должны быть твердые вещества (оксиды металла и кремния):

$CdSiO_3 \rightarrow CdO + SiO_2$

Термодинамические величины для разложения метасиликата кадмия имеют следующие значения:

$\Delta\ {}^{0}_{298} = -\ 0{,}5\ кДж$, $\Delta\ {}^{0}_{298} = -\ 1{,}0\ кДж$,

$\Delta\ {}^{0}_{298} = -0{,}4\ Дж/моль \cdot К$, $T\Delta\ {}^{)}_{-98} = 0{,}126\ кДж$.

Из анализа изменения термодинамических (запрета) характеристик видно, что для снятия термодинамического запрета на протекание реакции температуру нужно повысить примерно в 200 раз. Очевидно, что такой процесс неосуществим:

$$\Delta\ {}^{00}_{298x200} = {}^{\cdot}{}^{0}_{298\cdot 200} - \Delta\ {}^{)}_{-98\cdot 200} = \frac{{}^{\cdot}{}^{:}0{,}5 \cdot 200}{+\ 1000} = 1\cdot 200 - 0{,}126\cdot 200$$

$= 56{,}6\ кДж$

Термическое разложение гидроксидов осуществляется по разному.

Многие оксиды получают **при прокаливании гидроксидов** Cr, Sn, Al, Mg, Zn, Cu, Cd, Sr, Ba и некоторых редкоземельных элементов. Гидроксид характеризуется своей определенной температурой разложения. Однако дегидратация не всегда идет до конца. Часто оксиды, получаемые таким образом, содержат небольшое количество гидроксида. Чтобы получить чистые оксиды металлов (Fe, Co, Ni, Mn, Pb) строго отвечающие по составу соответствующим формулам, необходимо соблюдать определенный температурный режим прокаливания, а в некоторых случаях и определенные условия получения исходных веществ, т.е. гидроксидов. Для получения оксидов высокой степени чистоты способ прокаливания их гидратов имеет все же ограниченное применение, так как трудно выделить в чистом (свободном от примесей) состоянии большинство гидроксидов, поскольку многие из них при осаждении из растворов очень прочно удерживают различные ионы.

Гидроксиды 1 побочной и 2 главной подгруппы элементов периодической системы Д. И. Менделеева разлагаются при комнатной температуре:

$2AgOH \rightarrow Ag_2O + H_2O$

$Hg(OH)_2 \rightarrow HgO + H_2O$

$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O$

Ряд гидроксидов разлагается при температуре кипящей воды:

$$Sn(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} SnO + H_2O$$

$$2Tl\,OOH \xrightarrow{t^\circ} Tl_2O_3 + H_2O$$

Гидроксиды щелочноземельных металлов, магния, меди разлагаются при высоких температурах:

$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ (t = 800°)
$Sr(OH)_2 \rightarrow SrO + H_2O$ (t = 800°)
$Ba(OH)_2 \rightarrow BaO + H_2O$ (t = 800°)
$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$ (t = 600–700°)
$TiO_2 \cdot nH_2O \rightarrow TiO_2 + H_2O$

Термическое разложение солей в большинстве случаев относится к равновесным реакциям:

$$CaCO_3\,(тв.) \xrightarrow{t^\circ} CaO\,(тв.) + CO_2\,(г.)$$

Разложением карбонатов можно получить многие оксиды, но особенно удобно получать оксиды Mg, Zn, Cd, Cu, Cr, Ca, Co, Ni и Pb (рис. 33).

Оксиды стронция и бария этим методом получить трудно, поскольку их карбонаты начинают разлагаться только при 1200–1400 °С.

Разложение карбонатов кальция (или) магния происходит при несколько меньших температурах. Из карбонатов щелочных металлов при не очень высоких температурах можно получить только Li_2O.

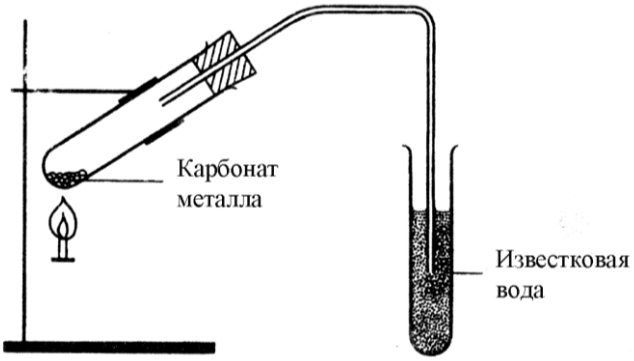


Рис. 33. Прибор для разложения карбонатов металлов

Карбонаты: Me = Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Pb, Zn, Cd

t°

$MeCO_3$	$MeO + CO_2$	
Li_2CO_3	$Li_2O + CO_2$	(t = 700)
$BeCO_3$	$BeO + CO_2$	(t = 900)
$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$	$2MgO + CO_2 + H_2O$	(t = 600)
$CaCO_3$	$CaO + CO_2$	(t = 800)
$SrCO_3$	$SrO + CO_2$	(t = 1300)
$BaCO_3$	$BaO + CO_2$	(t = 950–1150)
$CoCO_3$	$CoO + CO_2$	(t = 350)
$NiCO_3$	$NiO + CO_2$	(t = 1000–1100)

Некоторые соли (например, $MgCO_3$) при разложении взаимодействуют с образовавшимся оксидом MgO, давая 4 $MgCO_3$ * MgO (оксокарбонат магния).

Термическое разложение карбонатов в большинстве случаев является обратимым процессом. Его можно сдвинуть в нужную сторону, если выводить из сферы реакции образующийся CO_2 и вести разложение при более низкой температуре.

При высокой температуре для карбонатов щелочных металлов характерны реакции вытеснения летучего оксида менее летучим:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

Анализ теоретических данных разложения карбонатов позволяет сделать вывод о том, что с увеличением радиуса и уменьшением заряда катионов температура распада солей, гидроксидов, оксидов увеличивается.

При образовании оксидов щелочных и щелочноземельных металлов из различных солей, гидроксидов и высших оксидов необходимо соблюдать следующие условия:

$$\mathbf{M_2CO_{3\,(тв.)} = M_2O\ (тв.) + CO_2}$$

	Li	Na	K	Rb	Cs
ΔG^0_{298}	172,3	253	320	360	370
T разл. ^oC	1270	1870	2370	2700	2800

$MCO_{3\ (тв.)} = MO\ (тв.) + CO_2$

	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG^0_{298}	48,3	130,4	183,8	218,1
Т разл. °С	400	900	1280	1360

$M(OH)_{2\ (тв.)} = MO\ (тв.) + H_2O$

	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG^0_{298}	81,0	109,2	125,2	149,4
Т разл. °С	300	390	466	700

$M(NO_3)_{2\ (тв.)} = MO\ (тв.) + 2NO\ (г.) + 1/2O_2$

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
ΔG^0_{298}	55	193	312	391	445	475
Тразл. °С	125	450	575	635	675	730

$MO_{2\ (тв.)} = MO\ (тв.) + 1/2O_2$

	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG^0_{298}	1,5	17,6	41,5	80,8
Т разл. °С	350	380	480	790

$MO_{2\ (тв.)} = ½\ M_2O_2\ (тв.) + ½O_2$

	Li	Na	K	Rb	Cs
ΔG^0_{298}	–23	4,1	32,4	51,2	58,5
Т разл. °С		100	471	600	900

Оксиды с низшей степенью окисления металлов – MnO, FeO, CoO, NiO – получают прокаливанием оксалатов:

$$MeC_2O_4 \xrightarrow{t^\circ} MeO + CO_2 + CO$$

Me (Be, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn, Co, Cd, Mn, Ni, Th)

$ZnC_2O_4 \rightarrow ZnO + CO_2 + CO$ (t=240–400)

В этом случае создается слабо восстановительная атмосфера в результате выделения CO_2 или CO при разложении солей и низшие оксиды далее не окисляются.

Термическое разложение оксалатов проводят в безкислородных условиях, обычно под вакуумом. Можно оксалат металла поместить в пробирку с газоотводной трубкой, нагреть до нуж-

ной температуры. Об окончании реакции разложения судят по прекращению выделения (в стаканчике с водой) пузырьков газа. Затем кран, изолирующий пробирку от атмосферы, перекрывают, а сам сосуд с препаратом (во избежание окисления полученного оксида) охлаждают. Иногда оксиды, полученные из оксалатов при умеренном нагревании, обладают пирофорными свойствами, т.е. на воздухе окисляются со значительным разогреванием.

Разложением нитратов обычно пользуются для получения оксидов тяжелых металлов (особенно d–металлов). Нитраты переходных металлов разлагаются до оксидов при сравнительно низких температурах, поэтому широко используются на практике для их получения по схеме (рис. 34).

$$2Me(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2MeO + 4NO_2 + O_2$$

Me (Co, Cu, Ni, Zn)

Me со степенью окисления + 4 (Mn, Th)

$$Me(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} MnO_2 + 2NO_2$$

Соли (нитраты кобальта, железа), содержащие кристаллизационную воду, обычно плавятся в кристаллизационной воде. Поэтому их следует предварительно подсушить в фарфоровой чашке (на асбестовой сетке), затем истолочь и прокалить при соответствующей температуре.

Нитраты щелочных металлов при прокаливании переходят в нитриты и оксидов не образуют:

$$2KNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KNO_2 + O_2$$

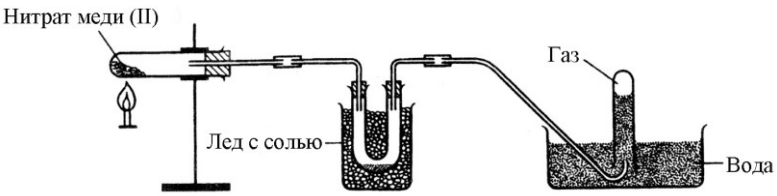


Рис. 34. Прибор для термического разложения нитратов металлов

Из **сульфатов** получить оксиды нельзя или трудно, так как многие из них не разлагаются даже при сильном нагревании. Например, полное разложение сульфатов большинства тяжелых металлов происходит только при 700–800 °С, а в некоторых случаях даже при еще более высокой температуре. При разложении их образуются: SO_2 и SO_3:

$$2FeSO_4 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3 \qquad Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3SO_3$$

Термическое разложение сульфатов данных металлов Li, Na, K, Ce, La, Co, Ni, Mn, Fe, Ti при высоких температурах может осуществляться по следующим схемам:

$$2MeSO_4 \xrightarrow{t^\circ} 2MeO + 2SO_2 + O_2$$

$$2MeSO_4 \xrightarrow{t^\circ} SO_2 + (MeO)_2SO_4$$

$$(MeO)_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} Me_2O_3 + SO_3$$

$$Me(SO_4)_2 \xrightarrow{t^\circ} MeO_2 + 2SO_3$$

Однако более рациональным является синтез из сульфатов путем перевода их в гидроксиды. Например, при получении оксида меди из сульфата не пользуются реакцией разложения сульфата меди из-за высокой температуры разложения данной соли, а переводят сульфат в гидроксид при медленном сливании горячих растворов сульфата меди и гидроксида натрия. Образуется черный осадок оксида меди. Для полноты осаждения смесь нагревают на кипящей водяной бане до полной дегидратации $Cu(OH)_2$ и образования черного осадка CuO:

$$CuSO_4 + 2NaOH = CuO + Na_2SO_4 + H_2O$$

Соли, образованные нелетучими кислотами (фосфаты, бораты, вольфраматы и др.), при нагревании не разлагаются и не могут служить исходными веществами для получения оксидов. Исключение составляют аммонийные и ртутные соли вольфрамовой, молибденовой, ванадиевой и некоторых других кислот.

Аммонийные соли кислородосодержащих кислот:

При прокаливании **аммонийных солей** нелетучих кислот необходимо учитывать, что выделяющийся аммиак является

сильным восстановителем. Это может привести к загрязнению получаемого продукта низшими оксидами. Так, при прокаливании молибдата аммония в закрытом тигле получается главным образом MoO_2, а не MoO_3.

Для получения оксидов d-элементов, образующих в определенном состоянии окисления нелетучие кислоты (молибден, вольфрам, ванадий, ниобий, тантал и др.) часто применяют разложение их аммонийных или ртутных солей:

$$2NH_4VO_3 \xrightarrow{t^\circ = 530–570} V_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Галогениды также не используют для термического разложения при получении оксидов, несмотря на то, что многие из них при нагревании в присутствии кислорода воздуха сравнительно легко переходят в оксиды с выделением галогена. При умеренном прокаливании галогенидов часто образуются не оксиды, а довольно устойчивые промежуточные продукты – оксогалогениды ($ZrOCl_2$, $HfOCl_2$), выдерживающие иногда довольно сильное нагревание, так что остатки галогена (следы хлора и особенно фтора) удалить очень трудно.

Кроме того, процесс превращения оксогалогенидов в оксиды обратим, поэтому выделяющийся хлор необходимо отводить, заменяя его кислородом. Этот метод может иметь некоторое значение для получения небольших количеств чистых оксидов, так как большинство исходных галогенидов можно получить в очень чистом состоянии.

Необходимо помнить о том, что при разложении кислородосодержащих солей-хлоратов щелочных металлов, так же как и нитратов, оксиды не образуются:

$$2KClO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KCl + 3O_2 .$$

При получении кислотных оксидов можно использовать соответствующие **кислоты и их гидратированные формы**. Так можно получить оксиды: V_2O_5, MoO_3, WO_3, SeO_2, TeO_2, SnO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, SiO_2, GeO_2, B_2O_3, по реакциям соответствующих солей с кислотами:

$$Na_2[Sn(OH)_6] + 2HCl \rightarrow SnO_2 + 2NaCl + 4H_2O$$

$$Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow WO_3 + 2NaCl + H_2O$$

$Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$

$(NH_4)_2MoO_4 + 2HNO_3 \rightarrow H_2MoO_4 + 2NH_4NO_3$

$H_2MoO_4 \xrightarrow{t^\circ} MoO_3 \cdot H_2O \rightarrow MoO_3 + H_2O$

Для получения оксидов можно пользоваться некоторыми кислотами и их гидратированными формами, используя сильные водоотнимающие средства, их прокаливание или использовать простое нагревание нестойких кислот (H_2CO_3, H_2SO_3):

$H_2SO_3 \xrightarrow{t^\circ} SO_2 + H_2O$

При дегидратации кислот образуются соответствующие оксиды:

$4HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 2N_2O_5 + 4HPO_3$

$4HClO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 2Cl_2O_7 + 4HPO_3$

$2KClO_3 + 2H_2SO_4 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2ClO_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2KHSO_4$

$HJO_3 \cdot J_2O_5 + HJO_3 \rightarrow 2J_2O_5 + H_2O$

$H_2SO_4 \xrightarrow{P_4O_{10}} SO_3 + H_2O$

$3HJO_3 \rightarrow HJO_3 \cdot J_2O_5 + H_2O$

$H_2TeO_4 \rightarrow \begin{cases} \rightarrow TeO_3 + 3H_2O & t = 300–320\ ^0C \\ \rightarrow TeO_2 + 1/2O_2 + 3H_2O & t = 600\ ^0C \end{cases}$

$H_2CrO_4 \xrightarrow{P_4O_{10}} CrO_3 + H_2O$

$HCOOH \xrightarrow{t^\circ,\ H_2SO_4} CO + H_2O$

$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t^\circ,\ H_2SO_4} CO + CO_2 + H_2O$

Оксид углерода (II) получают действием концентрированной серной кислоты на муравьиную или щавелевую кислоту. В колбу Вюрца наливают концентрированную серную кислоту, осторожно её нагревают до 60 °С и из капельной воронки добавляют по каплям муравьиную кислоту. Выделяющийся газ CO собирают под водой в пробирку или небольшой цилиндр и проверяют

на чистоту. В случае получения CO из щавелевой кислоты в колбу Вюрца насыпают щавелевую кислоту и по каплям добавляют из делительной воронки концентрированную серную кислоту. Нагревание реакционной смеси в колбе Вюрца проводят на песчаной бане до начала энергичного выделения газа, который также собирают под водой и проверяют на чистоту, после чего выделяющийся из трубки газ используют как восстановитель в процессах синтеза.

Пероксиды разлагаются с образованием оксида

$$BaO_2 \xrightarrow{t^\circ} BaO + 1/2O_2$$

Высшие оксиды разлагаются с образованием низших оксидов:

$$4CrO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

4.6.3. Получение оксидов в реакциях протолиза и гидролиза

Оксиды образуются в реакциях протолиза:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + NaHSO_4 + H_2O$$

Некоторые соли, подвергаясь гидролизу, образуют оксиды, однако по времени синтеза это в основном очень длительные процессы:

$$4KMnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{h\upsilon} 4MnO_2 + 4KOH + 3O_2$$

$$2SbCl_3 + 3H_2O \rightarrow Sb_2O_3 + 6HCl$$

$$Sn(SO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 2H_2SO_4$$

$$2HSbCl_6 + 5H_2O \rightarrow Sb_2O_5 + 12HCl$$

$$3(NO)HSO_4 + 2H_2O_{(горяч.)} \rightarrow 3H_2SO_4 + HNO_3 + 2NO$$

В основном, из большого разнообразия методов в практике синтеза получение оксидов металлов и некоторых неметаллов проводят прокаливанием солей, данный процесс несложен по выполнению. Соли, не содержащие кристаллизационной воды, прокаливают в фарфоровых тиглях и в муфельных печах. При быстром повышении температуры прокаливания легко разлага-

ющиеся соли (карбонаты магния и цинка, ванадаты аммония) могут распыляться. В этих случаях температуру следует повышать постепенно.

При прокаливании солей многовалентных металлов в начале процесса, т. е. при сравнительно невысокой температуре, образуются оксиды, содержащие максимальное количество кислорода. При дальнейшем повышении температуры содержание кислорода в них уменьшается. Необходимо учитывать, что при охлаждении некоторые оксиды в низшей степени окисления (например, CoO, NiO, MnO) могут снова присоединять кислород. Поэтому верхний слой оксида после охлаждения тигля следует отбросить или проводить прокаливание в закрытом тигле.

При сравнительно низких температурах прокаливания оксиды получаются в высокодисперсном состоянии. Их кристаллическая решетка часто бывает искаженной, поэтому некоторые из оксидов обладают пирофорными свойствами. При повышении температуры и увеличении времени прокаливания происходит укрупнение частиц в результате диффузионных процессов в твердой фазе.

В лабораторной практике синтеза основным способом получения оксидов является разложение гидроксидов данных элементов, их карбонатов или гидрокарбонатов при прокаливании в муфельной печи или на паяльной горелке в платиновом тигле. Некоторые оксиды получают разложением нитратов. Многие оксиды высокой чистоты получают непосредственным соединением элементов с кислородом.

4.6.4. Методы лабораторного синтеза оксидов

Синтез оксида меди (I)

Оксид меди (I) Cu_2O (или закись меди) представляет собой карминово-красный порошок, нерастворимый в воде, растворимый в аммиаке. Аморфная модификация имеет желтую или оранжевую окраску.

1. В закрытом тигле умеренно нагревают смесь хлорида меди (I) CuCl и карбоната натрия Na_2CO_3 взятых в отношении 5 : 3 мас. ч.

$2CuCl + Na_2CO_3 = Cu_2O + 2NaCl + CO_2$

После окончания реакции хлорид натрия вымывают водой. Осадок тщательно промывают и получают оксид меди (I) в виде красного порошка, высушивают и взвешивают. Рассчитывают процент выхода по отношению к теоретическому. Препарат иногда окрашен в буро-красный цвет, что объясняется присутствием следов CuO.

2. В 55 мл воды растворяют 10 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. В раствор медного купороса добавляют 2,4 г глюкозы, растворенной в 2 мл воды. Полученную смесь фильтруют. Фильтрат нагревают до 35 °С и быстро при помешивании приливают 25мл 20% раствора NaOH. Выпадает оранжевый осадок Cu_2O

$2CuSO_4 + C_6H_{12}O_6 + 4NaOH = Cu_2O + CH_2OH\,(CHOH)_4 COOH + 2Na_2SO_4 + + 2H_2O$

***Синтез оксида меди* (II)**

Оксид меди (II) CuO – коричнево-черный порошок, при 1026 °С распадается на Cu_2O и O_2. Почти нерастворим в воде, несколько растворим в аммиаке. Полученный на холоду CuO растворим в кислотах. Легко восстанавливается водородом до свободной меди. На воздухе CuO устойчив.

1. При нагревании растворяют 8 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 30 мл воды. Одновременно растворяют 3 г NaOH в 45 мл воды. Раствор фильтруют, нагревают до 80–90 °С и приливают к нему горячий раствор медного купороса. Смесь нагревают при 90 °С в течение 10–15 мин.

Выпавшему осадку дают отстояться, промывают водой декантацией до удаления иона SO_4^{-2}, затем к осадку приливают 3 мл раствора аммиака ($\rho = 0{,}91$ г/см^3) и дают постоять $1–1^1/_2$ ч. Смесь декантируют, промывают 5–6 раз горячей водой. Проверяют присутствие иона SO_4^{2-}. Промытый оксид меди (II) отсасывают, высушивают при 200–300 °С, измельчают и взвешивают. Рассчитывают процент выхода.

$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$

$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$

2. Второй способ получения оксида меди (II) основан на выделении свободной меди и ее окислении. 10 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ рас-

творяют в 100 мл воды. К раствору прибавляют 1 мл раствора H_2SO_4, 3 г обрезков листового железа и 4 г гранулированного цинка. Смесь время от времени перемешивают. Железо и цинк восстанавливают медь из сульфата меди. Медь выделяется в виде порошка. Раствор светлеет вследствие образования $ZnSO_4$ и $FeSO_4$.

Осадок меди дважды промывают декантацией 10%-ным раствором серной кислоты (для растворения Fe и Zn), отсасывают и промывают горячей дистиллированной водой (отмывают от иона SO_4^{2-}).

Влажный осадок меди помещают в фарфоровую чашку и прокаливают в муфельной печи при 700–800 °С, изредка помешивая. Медь окисляется до CuO. После почернения осадка вследствие окисления меди до CuO его охлаждают, переносят в ступку и растирают. Мелкий осадок вновь прокаливают при той же температуре в течение 1 ч. Чем суше порошок меди перед прокаливанием, чем чаще перемешивание, тем мельче получаются частицы CuO. Рассчитывают процент выхода CuO по отношению к теоретическому.

Синтез оксида магния

Оксид магния MgO – снежно-белый рыхлый порошок; поглощая влагу из воздуха и двуокись углерода, постепенно переходит в гидроксид и карбонат магния. Имеет высокую температуру плавления (выше 2500 °С). Мало растворим в воде. MgO получил название жженой магнезии.

Оксид магния получают прокаливанием карбонатов или гидрокарбонатов в фарфоровом тигле в муфельной печи. Разложение карбоната ($MgCO_3 = MgO + CO_2$) начинается при 300 °С, а заканчивается при температуре красного каления.

Отсутствие карбонат иона CO_3^{2-} проверяют, действуя на небольшую пробу прокаленного осадка соляной кислотой. Если реакция разложения карбоната магния закончена, то не должно выделяться двуокиси углерода и не наблюдается вспенивание. После прокаливания оксид магния хранят в плотно закрытой сухой склянке.

Синтез оксида бария

Оксид бария BaO – серовато-белая пористая масса, легко растирающаяся в порошок. BaO жадно притягивает влагу и CO_2 из воздуха, образуя $BaCO_3$. Т. пл. 1920 °С.

В тигель помещают 3–5 г азотнокислого бария, осторожно нагревают на газовой горелке 20–30 мин (*работают под тягой*), затем переносят в муфельную или тигельную печь и прокаливают при 800–900 °С. Соль плавится и разлагается:

$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO + 3O_2$

Когда прекратится разложение соли, тигель с оксидом бария переносят для охлаждения в эксикатор с твёрдым NaOH (чтобы предотвратить поглощение CO_2). Через 20–30 мин BaO быстро переносят в плотно закрывающуюся склянку.

Синтез пероксида бария

Пероксид бария BaO_2 – безводная (кристаллогидрат пероксида бария $BaO_2 \cdot 8H_2O$), белый порошок. При 800 °С переходит в BaO. Под действием двуокиси углерода переходит в карбонат. При взаимодействии с кислотами образуется пероксид водорода (BaO_2 можно рассматривать как соль слабой кислоты пероксида водорода H_2O_2). Обезвоживается и частично теряет кислород при 200 °С.

1. В 13 мл воды растворяют 5 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и приливают 13 мл 30% H_2O_2 (пергидроль). Полученную смесь перемешивают, приливают 10 мл раствора аммиака и снова тщательно перемешивают.

$BaCl_2 + H_2O_2 + 2NH_4OH \rightarrow BaO_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$

После отстаивания выпавший осадок пероксида бария промывают декантацией ледяной прокипяченной водой (отмывают от хлорид ионов), затем спиртом. Промытый осадок сушат в фарфоровой чашке в эксикаторе над хлористым кальцием. Высушенный пероксид бария помещают в склянку с притертой пробкой.

2. Октагидрат пероксида бария $BaO_2 \cdot 8H_2O$ можно получить, если к насыщенному отфильтрованному раствору гидроксида бария прибавить по каплям при перемешивании 30% раствор пероксида водорода. Выпавшие блестящие чешуйки $BaO_2 \cdot 8H_2O$

отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают, высушивают и хранят в склянке с притертой пробкой.

Синтез оксида цинка

Оксид цинка ZnO – белый с желтоватым оттенком порошок, нерастворимый в воде и растворимый в кислотах и щелочах. Термостойкий, водородом не восстанавливается; при 1800 °С возгоняется.

1. В 30 мл воды растворяют 10 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или соответствующее количество $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Соли цинка содержат примесь ионов железа и других металлов. Для их осаждения в раствор добавляют 1 мл раствора $(NH_4)_2S$. Через 1,5–2 ч отфильтровывают выпавший осадок, фильтрат разбавляют водой и при помешивании прибавляют раствор аммиака. Необходимое количество аммиака рассчитывают по уравнению реакции.

Образовавшийся осадок $Zn(OH)_2$ 5–6 раз промывают водой и отсасывают на воронке Бюхнера. Влажный осадок помещают в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при 100–120 °С, регулярно помешивая. Высушенный осадок ZnO прокаливают в муфельной печи 2–3 ч при 500–550 °С. Охлаждают до комнатной температуры, взвешивают и рассчитывают процент выхода. Хранят оксид цинка в плотно закрытой склянке.

2. Оксид цинка ZnO можно получить при разложении основного карбоната цинка (или карбоната цинка):

$Zn_2(OH)_2CO_3 = 2ZnO + CO_2 + H_2O$

В одном стакане растворяют в 50 мл воды 5 г кристаллической соды, в другом стакане растворяют в 20 мл воды 5 г цинкового купороса $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Раствор соды нагревают до кипения и постепенно, не прекращая нагревания, вливают в него раствор $ZnSO_4$. После сливания растворов смесь должна иметь щелочную реакцию, в противном случае добавляют еще соды. Выпавший осадок основной соли промывают горячей водой до удаления иона CO_3^{2-} (проба с кислотой). Осадок отсасывают, отжимают, сушат и прокаливают в муфельной печи до удаления CO_2, охлаждают до комнатной температуры, взвешивают, определяют выход продукта.

Синтез оксида кадмия

Оксид кадмия CdO – коричневый порошок, на воздухе постепенно белеет, притягивая влагу и CO_2, переходя при этом в $CdCO_3$. Водородом при 300 °С восстанавливается до металлического кадмия.

1. Раствор $Cd(NO_3)_2$ выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане, затем прокаливают на песчаной бане до прекращения выделения оксидов азота. Осадок переносят в тигель и прокаливают при 500–600 °С до постоянной массы. При разложении нитрата получается оксид кадмия:

$2Cd(NO_3)_2 = 2CdO + 4NO_2 + O_2$

2. К раствору $Cd(NO_3)_2$ прибавляют 2–3 мл раствора аммиака и действуют избытком раствора $(NH_4)_2CO_3$. Выпавший осадок $CdCO_3$ и основных солей несколько раз промывают горячей водой, фильтруют и высушивают на фильтре. Сухую соль $CdCO_3$ снимают с фильтра, растирают и прокаливают в муфельной печи при 500–600 °С до постоянной массы.

Синтез оксида бора

Оксид бора B_2O_3 (борный ангидрид) – бесцветная прозрачная стекловидная масса, очень твердая (режет стекло) и хрупкая. Борный ангидрид растворим в воде и спирте. Очень гигроскопичен, на воздухе притягивает влагу и мутнеет.

Борный ангидрид получают обезвоживанием борной кислоты: $2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$. В фарфоровую чашку помещают 5 г борной кислоты и нагревают на газовой горелке. После удаления большей части воды горячую вязкую массу выливают в ступку, где масса застывает, и измельчают. Порошок помещают в железный или платиновый тигель и обезвоживают при 650–700 ° С в муфельной печи. Масса сильно вспучивается, поэтому борную кислоту для прокаливания берут небольшими порциями, каждую новую порцию прибавляют после обезвоживания предыдущей. После полного удаления воды расплавленную массу выливают на керамическую пластинку, охлаждают и переносят в плотно закрывающуюся склянку.

Синтез оксида алюминия

Оксид алюминия Al_2O_3 – представляет собой белую, очень тугоплавкую и нерастворимую в воде массу. Природный оксид алюминия, а также полученный искусственно, но затем сильно прокаленный, отличается большой твердостью и нерастворимостью в кислотах.

Свежеосажденный гидроксид алюминия помещают в фарфоровую чашку и прокаливают в муфельной печи при 850–900 °С до постоянной массы. Образуется белая масса оксида алюминия, которую охлаждают, взвешивают и определяют выход продукта.

$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$

Синтез оксида олова **(II)**

Оксид олова (II) SnO – в зависимости от способов получения может быть в виде черного порошка, зеленых или фиолетовых кристаллов. Оксид олова (II) нерастворим в воде и щелочах, растворяется в кислотах с образованием солей олова (II). При нагревании на воздухе окисляется до SnO_2.

1. В фарфоровой чашке или тигле смешивают 6 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ с 7,41 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и прокаливают. (*Работу ведут под тягой*).

$SnCl_2 + Na_2CO_3 = SnO + 2NaCl + CO_2$

После охлаждения сплав отмывают водой от NaCl, отсасывают и промывают спиртом. SnO получается в виде черного порошка.

2. Оксид олова можно получить из основной соли хлорида олова. Для этого к раствору соли $SnCl_2$ прибавляют раствор аммиака:

$SnCl_2 + 2NH_4OH = Sn(OH)_2 + 2NH_4Cl$

Выпадает белый осадок $Sn(OH)_2$, который промывают 2–3 раза декантацией горячей водой. Затем к осадку прибавляют горячей воды, размешивают получившуюся суспензию и нагревают до кипения. В горячий раствор опускают кристаллы $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Белый осадок $Sn(OH)_2$ окрашивается в розовато-красный цвет, хлорид олова с ним образует основную соль:

$SnCl_2 + Sn(OH)_2 = 2Sn(OH)Cl$

Смесь кипятят 10–15 мин, основная соль распадается с образованием SnO – кристаллов зеленоватого или фиолетового цвета:

$Sn(OH)Cl = SnO + HCl$

Кристаллы отсасывают, промывают водой и высушивают. Образовавшаяся свободная соляная кислота с гидроксидом олова снова дает основную соль и т. д.

***Синтез оксида олова* (IV)**

Оксид олова (IV) (диоксид олова) SnO_2 – белый порошок, на воздухе устойчив, нерастворим в воде, кислотах и щелочах. При сплавлении со щелочами образует соли оловянной кислоты – станнаты.

В рассчитанном по уравнению количестве концентрированной азотной кислоты растворяют при нагревании чистое олово. (*Работу ведут под тягой*).

$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O$

Раствор нагревают на небольшом пламени горелки до удаления оксидов азота, затем разбавляют холодной дистиллированной водой. Выпадает осадок оловянной кислоты. Для лучшей коагуляции кислоты смесь нагревают, дают отстояться, жидкость сливают и кислоту декантацией промывают горячей водой; осадок отфильтровывают и снова промывают на фильтре. Затем полученную кислоту помещают в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при 50–60 °С, изредка перемешивая. Сухую массу переносят в тигель и в муфельной печи прокаливают при 700–800 °С до постоянной массы для обезвоживания кислоты.

Синтез оксида свинца (II)

Оксид свинца (II) PbO (закись свинца) - в зависимости от способов получения может быть в двух модификациях: зеленовато-желтой и гранатово-красной. При температуре выше 587 °С красная модификация переходит в желтую. Оксид свинца (II) мало растворим в воде, растворяется в щелочах и кислотах, на воздухе устойчив и медленно поглощает CO_2.

1. В 15 мл воды растворяют 5 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. К раствору добавляют 1–2 капли концентрированной HCl, дают постоять 30 мин и отфильтровывают нерастворившийся осадок основных солей, собирая фильтрат в фарфоровую чашку. Филь-

трат нагревают и тонкой струей приливают к нему рассчитанное количество NaOH.

$Pb(CH_3COO)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2CH_3COONa$

Смесь кипятят на небольшом пламени до превращения белого осадка $Pb(OH)_2$ в желтый осадок PbO (30–45 мин):
$Pb(OH)_2 = PbO + H_2O$.

Полученный осадок PbO промывают горячей водой декантацией до удаления хлорид ионов (делают пробу на полноту промывания), затем отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают. Для окончательного превращения $Pb(OH)_2$ в PbO осадок помещают в тигель или фарфоровую чашку, прокаливают в муфельной печи при 600–650 °С в течение часа и дают остыть на воздухе. Рассчитывают выход PbO.

Оксид свинца (II) можно также получить прокаливанием карбоната свинца при 600° С.

2. В 50 мл 20%-ного раствора КОН вносят порциями по 2–3 г свежеосажденный гидроксид свинца $Pb(OH)_2$, количество которого рассчитывают по уравнению реакции:

$2KOH + Pb(OH)_2 = K_2PbO_2 + 2H_2O$

Раствор тщательно перемешивают, нагревают до кипения и фильтруют через стеклянную вату в сухой стакан. Из фильтрата при медленном охлаждении выпадает желтый осадок PbO, так как плюмбит калия при кипячении разлагается водой:

$K_2PbO_2 + H_2O = PbO + 2KOH$

Осадок PbO промывают декантацией водой и высушивают.

Синтез оксида свинца* (IV) *(двуокись свинца)

Диоксид свинца PbO_2 – темно-коричневый аморфный порошок (может быть и кристаллическим). Почти нерастворим в воде и разбавленных кислотах. Растворим в щавелевой кислоте, которая восстанавливает Pb^{4+} в Pb^{2+}. При нагревании выше 290 °С PbO_2 разлагается с образованием кислорода, а при 420 °С образуется сурик Pb_3O_4. Диоксид свинца обладает окислительными свойствами.

В фарфоровую ступку помещают 13 г хлорной извести – $CaOC1_2$, смачивают водой, тщательно растирают пестиком все комочки и переносят в стакан, добавляя 40 мл воды. Суспензию

хлорной извести перемешивают, дают отстояться, затем фильтруют через плотный фильтр. Прозрачный раствор хлорной извести выливают в фарфоровую чашку.

В 10 мл воды растворяют 5,5 г ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, если получается мутный раствор, его фильтруют. Фильтрат нагревают до 50 °С и тонкой струей при помешивании приливают к раствору хлорной извести. Выпадает желтый осадок, который быстро буреет:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + 2NaOH = PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_3COONa + H_2O$$

Смесь кипятят 20–30 мин и проверяют полноту осаждения иона свинца (при неполном осаждении Pb^{2+} добавляют еще хлорной извести и опять нагревают на небольшом пламени 20–30 мин).

Осадок PbO_2 промывают декантацией сначала горячей водой, хорошо перемешивая при этом (отмывая от хлорид ионов), затем разбавленным раствором азотной кислоты и вновь водой до удаления ионов NO_3^- (проба с дифениламином). Осадок PbO_2 отсасывают и высушивают при 100–120 °С, рассчитывают процент выхода PbO_2.

Синтез оксида сурьмы* (III) *(трехокись сурьмы)

Оксид сурьмы (III) Sb_2O_3 – белый порошок, который при нагревании желтеет, при остывании вновь становится белым. Sb_2O_3 мало растворим в воде, спирте и разбавленных кислотах; легко растворим в концентрированных кислотах.

В одном стакане в 10 мл соляной кислоты с концентрацией 1:1 растворяют 6 г $SbCl_3$. В другом стакане 25 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (или соответствующее количество безводной соды) растворяют в 100 мл воды. В содовый раствор вливают приготовленный раствор $SbCl_3$. Смесь тщательно перемешивают. Сода нейтрализует соляную кислоту и осаждает оксид сурьмы (III)**:**

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 3CO_2 + 6NaCl$$

Смесь кипятят до полного удаления CO_2, затем дают осадку отстояться, сливают раствор и осадок отмывают декантацией от хлорид ионов. Промытый осадок отсасывают и сушат при 100–120 °С до постоянной массы.

Синтез оксида сурьмы* (V) *(сурьмяный ангидрид)

Реактивы: $SbCl_5$; HNO_3 (ρ = 1,4 г/см^3).

Оксид сурьмы (V) (пятиокись сурьмы) Sb_2O_5 – бледно-желтый порошок, мало растворим в воде, растворим в соляной кислоте и КОН. При 300 °С и выше он постепенно отщепляет кислород, образуя Sb_2O_4. На воздухе устойчив.

1. Приготовление оксида Sb_2O_5 основано на гидролизе хлорида сурьмы (V). $SbCl_5$ сильно дымит на воздухе вследствие образования мельчайших капель соляной кислоты. Гидролиз усиливается при разбавлении хлорида сурьмы (V) водой. 5 мл $SbCl_5$ выливают в 20–25-кратное количество воды (*Работу проводят под тягой*). Смеси дают постоять 2–3 ч.

$2SbCl_5 + 5H_2O + nH_2O = Sb_2O_5 \cdot nH_2O + 10HC1$

Образовавшийся осадок гидратированного оксида сурьмы (V) промывают горячей водой декантацией (отмывают от хлорид ионов), отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в фарфоровой чашке при 270 °С в сушильном шкафу. Происходит дегидратация оксида (если температура превышает 270 °С, то продукт загрязняется оксидом сурьмы (IV) – Sb_2O_4. Высушивание $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ проводят до постоянной массы.

2. Оксид сурьмы (V) можно получить действием концентрированной азотной кислоты на металлическую сурьму до полного ее растворения (*Работу проводят под тягой*). Предварительно рассчитывают количество азотной кислоты, необходимое для растворения сурьмы, по уравнению реакции:

$2Sb + 10HNO_3 + nH_2O = Sb_2O_5 \cdot nH_2O + 10NO_2 + 5H_2O$

Смесь нагревают на небольшом пламени горелки для удаления оксидов азота. По окончании окисления реакционную смесь разбавляют водой, перемешивают и отделяют раствор декантацией. Осадок промывают горячей водой декантацией и высушивают на водяной бане досуха, затем на песчаной бане или в сушильном шкафу при 270 °С до постоянной массы.

***Синтез оксида хрома* (III)**

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 – темно-зеленый порошок, нерастворим в воде, плохо растворим в кислотах и щелочах, обладает магнитными свойствами.

1. На железном листе под тягой тщательно перемешивают 10 г тонкоистертого $K_2Cr_2O_7$ с 1,6 г сахарной пудры, добавляют несколько капель спирта и осторожно поджигают. Протекает бурная реакция восстановления хрома:

$$8K_2Cr_2O_7 + C_{12}H_{22}O_{11} = 8Cr_2O_3 + 8K_2CO_3 + 4CO_2 + 11H_2O$$

Реакционную смесь охлаждают и выщелачивают водой, добавив уксусную кислоту. Смесь переносят в стакан. Осадок Cr_2O_3 промывают декантацией до слабо-желтой окраски промывных вод, отсасывают и высушивают при 120 °С, затем растирают в порошок, рассчитывают выход.

2. Двухромовокислый аммоний $(NH_4)_2Cr_2O_7$ помещают в тигель или фарфоровую чашку, добавляют несколько капель спирта и нагревают. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ разлагается по уравнению:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

Реакция протекает бурно. Образовавшийся Cr_2O_3 собирают, промывают горячей водой и высушивают при 120 °С в сушильном шкафу. Охлаждают, рассчитывают выход.

***Синтез оксида хрома* (VI)**

Оксид хрома (VI) CrO_3 (хромовый ангидрид) – темно-красные игольчатые кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Хорошо растворим в воде. При 196 °С плавится, образуя красновато-бурую жидкость, при 250 °С разлагается с отщеплением кислорода и образованием оксида хрома(III): $4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$. Хромовый ангидрид – сильный окислитель.

В 30 мл воды растворяют 10 г $K_2Cr_2O_7$. Раствор фильтруют и осторожно, малыми порциями приливают 15–20 мл концентрированной серной кислоты. (*Работают под тягой в защитных очках*). Смесь разогревается. Затем раствор охлаждают и оставляют стоять 2–3 ч.

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Выпавшие кристаллы CrO_3 отфильтровывают на фильтре с пористой стеклянной пластинкой. Для удаления серной кислоты кристаллы промывают азотной кислотой (ρ = 1,4 г/см^3). Осадок высушивают при 90–100 °С. Кристаллы хранят в склянке с хорошо пришлифованной пробкой.

Из маточного раствора при упаривании можно получить еще кристаллы CrO_3.

Синтез оксида марганца* (IV) *(диоксид марганца)

Диоксид марганца MnO_2 – темно-бурый, почти черный кристаллический или аморфный порошок. При прокаливании выше 535 °С переходит в Mn_3O_4. Диоксид марганца на воздухе устойчив, является окислителем.

В фарфоровую чашку помещают 5 г $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и нагревают на песчаной бане на слабом огне, постепенно повышая температуру до 160 °С. и до 300°С. Получается черная порошкообразная масса. После охлаждения порошок смачивают азотной кислотой, получая жидкую кашицу. (*Работу ведут под тягой*). Снова повторяют нагревание и прокаливание до полного удаления оксидов азота. После охлаждения продукт промывают разбавленной азотной кислотой на стеклянном фильтре, отсасывают, переносят в фарфоровую чашку и сушат при 150 °С.

$$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{t^\circ} MnO_2 + 2NO_2 + 6H_2O$$

Рассчитывают практический выход MnO_2 в процентах.

***Синтез оксида железа* (III)**

Оксид железа (III) Fe_2O_3 – красно-бурый аморфный порошок; плохо растворим в кислотах, на воздухе устойчив.

1. Оксид железа (III) можно получить прокаливанием оксалата железа (II):

$$2FeC_2O_4 = Fe_2O_3 + 3CO + CO_2$$

Предварительно получают оксалат железа. Для этого 20–25 г соли Мора растворяют в 30–40 мл воды. Готовят при 80–90 °С насыщенный раствор щавелевой кислоты.

При энергичном помешивании приливают 15–20 мл горячей щавелевой кислоты в раствор соли Мора, выпадает осадок оксалата железа (II). Осадок промывают декантацией горячей водой, отмывая от иона SO_4^{2-}, отсасывают, переносят к фарфоровую чашку, высушивают при 100–110 °С. Затем в муфельной печи прокаливают при 400–500 °С, регулярно помешивая стеклянной палочкой. Рассчитывают выход Fe_2O_3.

2. Оксид железа (III) можно получить прокаливанием гидроксида железа (III). Для получения $Fe(OH)_3$ к раствору соли железа (III) (нитрата или хлорида), подогретому до 50–60 °С, приливают избыток водного раствора аммиака (можно взять соль железа (II), предварительно окислив Fe^{2+} в Fe^{3+}). Выпавший гидроксид железа промывают несколько раз горячей водой, отмывая от ионов NO_3^- и Cl^-.

Осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают, переносят в фарфоровую чашку, высушивают в сушильном шкафу и прокаливают в муфельной печи при 600–700 °С. Происходит полное обезвоживание гидроксида железа. Осадок прокаливают до постоянной массы.

$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$

***Синтез закиси-окиси железа* (II) *и* (III)**

Оксид железа (II) и (III) (закись-окись железа) Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$) безводный – черный порошок; во влажном состоянии окисляется в бурый оксид железа (III). При действии небольшого количества кислоты образуется осадок Fe_2O_3 и раствор соли железа (II). При продолжительном действии большого количества кислоты получаются соли железа (II) и (III). На воздухе Fe_3O_4 устойчив, притягивается магнитом.

Закись-окись железа получают из водных растворов солей железа (II) и (III). Соли смешивают в эквивалентных количествах. Например, 5 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ смешивают с соответствующим количеством $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Смесь растворяют в 100 мл воды и раствор вливают в 200 мл кипящего 5% раствора КОН, выпадает осадок Fe_3O_4:

$FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 8KOH = Fe_3O_4 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$

Осадок быстро промывают горячей водой декантацией (отмывают от иона SO_4^{2-}), отсасывают, отжимают и сушат в эксикаторе над $CaCl_2$ или H_2SO_4.

Закись-окись железа ($FeO \cdot Fe_2O_3$) можно получить при восстановлении оксида железа (III) водородом.

Синтез оксидов требует особых мер безопасности, так как многие из получаемых оксидов получаются термическим разложением с образованием токсичных продуктов.

4.7. Синтез оснований

Общие способы получения гидроксидов:

1. Металл + вода $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$

$Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2\uparrow$

Теоретически это возможный путь, однако на практике не применяется – дорог. Применяется в лабораторной практике для изучения свойств щелочных и щелочноземельных металлов и их гидроксидов.

2. Широко применяется на практике получение гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов при взаимодействии их оксидов с водой:

Оксид + вода $Li_2O + H_2O = 2LiOH$

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

3. Промышленный способ получения гидроксидов щелочных металлов

Электролизом водных растворов их солей: $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Cl_2 + H_2 + NaOH$

4. Старый промышленный способ получения гидроксида натрия:

$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + + 2NaOH$

5. Осаждение гидроксидов из солевых щелочных растворов. Применяется на практике для получения из солей гидроксидов переходных металлов, а из них оксидов и металлов.

$MeSO_4 + 2NaOH = Me(OH)_2 + Na_2SO_4$

Синтез гидроксидов ведут по двум признакам: растворяется ли оксид данного элемента в воде или остается к воде «индифферентным».

Если оксид растворяется в воде, то наиболее целесообразно гидроксид синтезировать, обрабатывая оксид водой. Таким пу-

тем получают гидроксиды щелочноземельных Me, некоторых лантаноидов, лития, магния и других металлов. Преимущество метода – отсутствие солевого фона при синтезе.

Более распространенным и основным методом синтеза гидроксидов является осаждение их из щелочных солевых растворов соответствующих металлов (взаимодействие солей с едкими щелочами). Этим способом могут быть получены гидроксиды многих металлов, в том числе Cu, Ag, Au, Zn, Cd, металлов III группы, олова, свинца, сурьмы, висмута, металлов побочных подгрупп в низших степенях окисления.

Осаждение каждого гидроксида начинается при определенном значении pH, при этом в большинстве случаев вначале осаждаются основные соли часто переменного состава. Для предотвращения образования основных солей в водные растворы исходных реагентов добавляют спирт.

Дальнейшее увеличение щелочности среды переводит основные соли в гидроксиды.

Для осаждения гидроксидов применяют растворы щелочей аммиака, соды или поташа (применение карбонатов ограничено) теми случаями, когда данный металл не образует труднорастворимых карбонатов. Синтез многих гидроксидов, свободных от карбонатов, осуществляется с большими трудностями. В случае, когда карбонат металла, осаждаемого в виде гидроксида, малорастворим, осаждение необходимо проводить щелочью, свободной от CO_3^{2-} и CO_2.

То же самое можно отметить и для тех Me, которые образуют с CO_3^{2-} растворимые комплексные соединения.

Гидроксиды из сильноразбавленных растворов выделяются в аморфной труднофильтруемой форме, а иногда образуются в виде коллоидных растворов и содержат в своем составе значительное количество адсорбированной воды. Повышение температуры и концентрации ускоряет этот переход.

Для осаждения гидроксидов применяют растворы щелочей, аммиака, карбонатов (натрия или калия).

Выбор оптимальных условий осаждения гидроксидов может быть осуществлен на основе анализа различных равновесий на границе между твёрдой фазой и раствором при различных pH.

Получение гидроксидов, не окисляющихся в присутствии кислорода воздуха и не взаимодействующих с диоксидом углерода, не представляет особых затруднений. Работа сводится к подбору оптимальных параметров осаждения: концентрации соли, осадителя и pH осаждения, а также нахождения условий эффективного отфильтровывания осадка, промывки его и высушивания.

От условий осаждения (природа соли и осадителя, концентрация растворов, последовательность прибавления реагентов, скорость смешивания реагентов, температура и pH) зависят состав и свойства образующихся гидроксидов, их структура, дисперсность, кристаллические параметры решеток, природа связей и др.

В качестве осадителей следует использовать растворы щелочей, свободные от карбонатов; для этого требуется специальное удаление CO_2. В общем случае получение гидроксидов, свободных от карбонатов, представляет значительную трудность. Если карбонат металла, осаждаемого в виде гидроксида, практически нерастворим, приходится проводить осаждение щелочью (не содержащей карбонатов) в отсутствие диоксида углерода.

При осаждении гидроксиды прочно удерживают адсорбированные анионы кислот, для их удаления необходимо тщательно промывать осадок водой на воронке Бюхнера. Для получения чистого гидроксида по возможности исходят из соли, анион которой не склонен к образованию труднорастворимых основных солей (лучше нитраты или перхлораты). Известно, что гидроксиды тяжелых металлов реагируют со щелочами, поэтому осаждение при препаративном синтезе в большинстве случаев производят аммиаком.

При высушивании синтезированного продукта следует учитывать, что гидроксиды способны разлагаться при нагревании с отщеплением воды. Некоторые гидроксиды (например, гидроксиды Cu, Ag, Au, Al) отщепляют воду при хранении. Для предупреждения разложения их хранят в плотно закрытых склянках, где создается определенное давление водяных паров. Каждому гидроксиду соответствует определенная t^0 разложения, которая в зависимости от характеристик металла может варьировать в

широких пределах. Сложная зависимость термической устойчивости от природы металла не позволяет найти строгих закономерностей, однако можно отметить, что у гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов термическая устойчивость возрастает по мере увеличения основных свойств, то есть от лития к цезию и от магния к барию. Для гидроксидов элементов с многоэлектронными оболочками, как правило, характерна значительно меньшая устойчивость, чем для гидроксидов 8-ми электронных ионов.

Известно, что $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ и др. гидроксиды в присутствии кислорода воздуха или окисляются, или взаимодействуют с диоксидом углерода. В этом случае синтез проводят в вакууме либо в атмосфере индиферентных газов (азот, аргон) или водорода. Образующуюся суспензию гидроксида перемешивают в течение 1–2 ч магнитной мешалкой, а затем профильтровывают на стеклянном фильтре, промывают спиртом, ацетоном и др.

Сушить можно в этом же приборе. Для этого промывают препарат спиртом, ацетоном или эфиром и пропускают через воронку сухой газ. Можно препарат сушить в сушильном шкафу.

Часто применяют более простую методику, по которой в отсутствие кислорода проводят только сушку препарата. Растворенную соль для уменьшения поверхности соприкосновения её с воздухом наливают в цилиндр и при помешивании стеклянной палочкой туда же добавляют раствор щелочи, соды и другого осадителя. Выпавший осадок быстро отфильтровывают при отстаивании, применяя воронку цилиндрической формы. Следят за тем, чтобы над осадком все время были раствор или промывная жидкость. Все растворы готовят на свежеперегнанной воде, которую (для вытеснения из неё следов диоксида углерода и кислорода) насыщают азотом, аргоном или водородом. По окончании промывания осадок быстро помещают в вакуум-эксикатор с серной кислотой, наполненный соответствующим газом, индиферентным по отношению к осадку.

4.7.1. Синтез гидроксидов щелочных металлов

NaOH – белые, гигроскопичные, сильно агрессивные кристаллы, хранят в полиэтиленовой посуде, разъедает стекло. Растворяется в воде с разогреванием, могут образоваться брызги, синтез вести с защитными очками.

В лабораторных условиях можно получать, растворяя в воде соответствующие соединения:

$2Me + 2H_2O \rightarrow 2Me(OH) + H_2 + Q$ экзот. реакция

$Me_2O + H_2O \rightarrow 2Me(OH)$

$MeH + H_2O \rightarrow Me(OH) + H_2$

$2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2 + Q$ экзот. реакция

$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$

$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2 \xrightarrow{O} H_2O$

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$

$2KO_2 + 2H_2O = H_2O_2 + O_2 + 2KOH$

$Na_2C_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + C_2H_2$

$LiH + HOH \rightarrow H_2 + LiOH$

$Li_3N + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3LiOH$

Амальгамный метод:

$2NaHg + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + 2Hg$ электроды: аноды – титановые, катод – Hg. Очень чистый свободный от хлора получается гидроксид.

Электролиз р-ра соли NaCl

	$K^-\ Na^+, H_2O$
H_2O	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$
	$Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH$
	$A^+\quad Cl^-, H_2O$
	$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

Диафрагменный метод:

Из водного раствора хлорида натрия с использованием диафрагменной решётки на катоде (железном) разряжаются молекулы воды

K^- $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ $OH^- + Na^+ \rightarrow NaOH \approx 12\%$ р-р

A^+ $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

Анод и катод разделены пористой перегородкой, для того чтобы предотвратить взаимодействие щелочи с газообразным Cl_2. Иначе реакция хлора со щелочью может протекать вновь с образованием солей натрия:

$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O$

При упаривании раствора, выкристаллизовывается NaOH с примесями хлорид ионов, то есть получается технический гидроксид натрия.

Промышленный способ получения гидроксидов калия и натрия:

Гидроксиды щелочных металлов получают из карбонатов методом каустификации. Это старый метод, широко используемый в практике:

$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3\downarrow$

$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2KOH$

Обе эти реакции обратимы, так как в обеих частях уравнений есть плохо растворимые соединения $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$. Обратимость препятствует доведению реакции «до конца», т.е. полному сдвигу равновесия вправо. Поэтому получаемый таким дешёвым способом едкий натр или едкое кали всегда содержат примесь соды и относятся к техническим продуктам.

Синтез гидроксида натрия

Гидроксид натрия $NaOH\cdot{}^1/_2H_2O$ – бесцветное кристаллическое вещество. На воздухе быстро поглощает углекислый газ и воду. Хорошо растворим в воде, спирте. Нерастворим в эфире. Является хорошим осушителем. При –8 °С из раствора выделяются крупные кристаллы гидрата $NaOH \cdot {}^1/_2H_2O$

На магнитную мешалку поместить плоскодонную колбу и растворять в 20 мл воды при перемешивании безводный карбонат натрия. Затем добавлять небольшими порциями при непрерывном перемешивании измельченную гашёную известь, взятую в избытке и продолжать в течение 1–1,5 ч смесь перемешивать. После завершения реакции и охлаждения, смесь должна отстояться, затем отфильтровывают появившийся осадок (в отдельной пробе фильтрата проверяют присутствие карбонат иона

действием соляной кислоты), упаривают до получения твердого едкого натра или до насыщенного раствора. Во время упаривания фарфоровую чашку с фильтратом прикрывают крышкой, с целью снижения поглощения углекислого газа из воздуха. После окончания синтеза измеряют объём раствора, определяют плотность. По результатам измерения плотности определяют концентрацию полученной щелочи.

$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$

Раствор NaOH, не содержащий углекислых солей, можно получить, растворяя металлический натрий в этиловом спирте с последующим разбавлением водой:

$2Na + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5O\,Na + H_2$

$C_2H_5O\,Na + H_2O = NaOH + C_2H_5OH$

В стакан со 25 мл этилового спирта вносят постепенно 0,5 г чистого натрия, очищенного от корочки (осторожно, одеть защитные очки и перчатки). После растворения всего натрия раствор переливают в мерную колбу на 250 мл, доливают прокипячённой дистиллированной водой до метки. Получается 0,1 Н раствор NaOH не содержащий углекислых солей.

4.7.2. Синтез гидроксидов щелочноземельных металлов, бериллия и магния

В лабораторных условиях при изучении свойств соединений щелочноземельных металлов, бериллия и магния можно получить их гидроксиды:

$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$

$BaO_2 + 2HOH \rightarrow H_2O_2 + Ba(OH)_2$

$Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$

$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

$MgS + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S\uparrow$

$Be_2C + 4H_2O = 2Be(OH)_2 + CH_4\uparrow$

В промышленных условиях все эти методы относятся к дорогим методам и в практике получения гидроксидов не используются.

Наиболее широкое применение из гидроксидов щелочноземельных металлов в лабораторной и промышленной практике имеет **гидроксид кальция – $Ca(OH)_2$.** Прозрачный, почти насыщенный водный раствор, которого называют **известковая вода,** а водную суспензию $Ca(OH)_2$ называют **известковое молоко.**

Синтез гидроксида кальция

Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ – белый порошок, обезвоживающийся при 580 °С; на воздухе притягивает CO_2 образуя $CaCO_3$: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$. В воде растворяется плохо (0,16 г. в 100 г. H_2O), в горячей воде растворим хуже, чем в холодной.

1. В лабораторных условиях синтезировать гидроксид кальция можно из кусочков мела, мрамора. В сухой тигель помещают кусочки мела, мрамора и ставят в электропечь на прокаливание при t = 900–920° на 20–30 мин, происходит термическое разложение соли до оксидов:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

Затем тигель охлаждают в эксикаторе. В полученный оксид кальция добавляют небольшое количество H_2O (1–3 капли), происходит гашение CaO до $Ca(OH)_2$, данная реакция относится к экзотермическому типу.

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Q$ экзот. реакция

К полученной смеси гашеной извести добавляют еще воды, смесь размешивают стеклянной палочкой, раствору дают отстояться и проверяют фенолфталеином.

2. Растворяют хлорид кальция или другую соль в воде. Раствор нагревают до 80 °С и постепенно добавляют 30% раствора NaOH (щелочь берут на 20% больше рассчитанного количества. Образующуюся суспензию переносят на фильтр в воронку Бюхнера, осадок отмывают от хлорид ионов и отсасывают сначала промывают жидкостью, содержащей 0,1% NaOH, затем прокипячённой водой. Отмытый осадок высушивают в фарфоровой чашке при 80 °С в сушильном шкафу. $Ca(OH)_2$ хранят в закрытой склянке с притертой пробкой.

3. Гидроксид кальция можно получить гашением свежепрокаленного оксида кальция свежепрокипяченной дистил-

лированной водой. Оксид кальция помещают в пробирку и приливают небольшими порциями воду. После получения кашицеобразной массы пробирку закрывают пробкой с отверстием и помещают в сушильный шкаф в горизонтальном положении; температуру постепенно повышают от 50 до 120 °С. После высушивания $Ca(OH)_2$ можно хранить в этой же пробирке, плотно закрыв ее пробкой.

Синтез гидроксида бария

Гидроксид бария – $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$: бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в горячей воде, хуже в холодной. На воздухе хорошо поглощает CO_2 и мутнеет, образуя $BaCO_3$. Раствор гидроксида бария называется баритовой водой. При сушке в эксикаторе над H_2SO_4 молекула кристаллогидрата теряет 7 молекул воды. Безводный $Ba(OH)_2$ образуется при 120–150 °С. При 450–650 °С получается BaO.

В лабораторном синтезе получают из солей нитратов, хлоридов со щелочами и из сульфидов бария с водой:

$$BaCl_2 + 2NaOH + H_2O = 2NaCl + Ba(OH)_2 \cdot nH_2O \quad n = 8$$

$$Ba(NO_3)_2 \overset{\text{p–p}}{+} 2NaOH + H_2O = 2NaNO_3 + Ba(OH)_2 \cdot nH_2O \quad n = 8$$

$$BaS_{(тв)} \overset{\text{p–p}}{+2}\ H_2O_{(пар)} = Ba(OH)_2 + H_2S$$

В раствор хлорида бария приливают раствора гидроксида натрия (количество рассчитывается по уравнению). Смесь нагревают до кипения, дают отстояться 30 мин и фильтруют горячий раствор в охлаждаемую льдом фарфоровую чашку. Выпавшие кристаллы $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 2 раза прокипячённой и охлаждённой водой, сушат между листами фильтровальной бумаги.

Для очистки полученного влажного препарата его растворяют при 80–90 °С в воде, добавляют 1,5–2 мл 3% H_2O_2 и через 10 мин фильтруют. На следующий день выпавшие кристаллы $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера, и быстро высушивают между листами фильтровальной бумаги. При сушке в эксикаторе с серной кислотой молекула кристаллогидрата бария теряет 7 молекул воды.

Синтез гидроксида магния

Гидроксид магния – $Mg(OH)_2$ – белый порошок, при нагревании разлагается, в воде мало растворим, выпадает в виде хлопьевидных осадков из растворов солей со щелочами. Поглощает углекислый газ из воздуха.

Получают гидроксид магния из нитратов, сульфатов, хлоридов магния с разбавленными растворами щелочей и с концентрированным раствором аммиака:

$MgSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$

$MgCl_2 + 2NaOH = 2NaCl + Mg(OH)_2$

$Mg(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Mg(OH)_2$

Осадок декантируют и промывают водой.

Синтез гидроксида бериллия

Гидроксид бериллия – $Be(OH)_2$ белый, аморфный или кристаллический, при нагревании разлагается. В кристаллическом состоянии малореакционноспособный. Не растворяется в воде. Не реагирует с растворами аммиака. Поглощает CO_2 из воздуха.

Получают при взаимодействии его солей хлорида или сульфата бериллия с разбавленными растворами щелочей и гидролизе с горячей водой карбида бериллия:

$BeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Be(OH)_2 + 2NaCl$

$BeCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O$ (конц) $\rightarrow Be(OH)_2 + 2NH_4Cl$

$Be_2C + 4H_2O_{(горячей)} \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$ – реакция гидролиза

Полученный осадок центрифугируют и отделяют от маточного рассола.

4.7.3. Синтез гидроксидов «d» и «p» – переходных металлов

Гидроксиды данных металлов мало растворимы в воде и осаждаются при их получении из водных растворов солей в щелочных или аммиачных растворах.

Гидроксиды «d» и «p» – металлов имеют различные окраски:

– белая окраска – $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $BiO(OH)$, $Mg(OH)_2$;

– светло-зеленая окраска – $Fe(OH)_2$ – на воздухе коричневеет, переходя в FeO(OH);

– светло-коричневая → телесная $Mn(OH)_2$ на воздухе становится темнокоричневым соединением состава: MnO(OH) и MnO_2;

– ярко-зеленая – $Ni(OH)_2$;

– серо-голубая – $Cr(OH)_3$ и CrO(OH) ;

– яркоголубая – $Cu(OH)_2$;

– розовая – $Co(OH)_2$.

Основной способ получения гидроксидов «d» и «p» – переходных металлов по реакции их солей с едкими щелочами. При комнатной температуре гидроксиды выпадают в виде кристаллических или слизистых, хлопьевидных, часто окрашенных осадков.

Синтез гидроксида меди **(II)**

Гидроксид меди – $Cu(OH)_2$ – яркоголубые пластинки. Кристаллический препарат устойчив до 100 °С. Свежеосажденный уже при температуре 70–90 °С темнеет, разлагаясь на CuO и H_2O. Слабое основание, почти не растворяется в воде.

1. К насыщенному раствору сульфата меди при 80 ^oC добавляют при перемешивании определенный объем 10% раствора аммиака до образования интенсивно синего раствора комплексной соли. К профильтрованному охлажденному раствору по каплям приливают рассчитанный объем 50% раствора гидроксида натрия до образования голубого осадка гидроксида меди.

$Cu(NH_3)_4SO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4 + 4NH_3$

Полученный осадок гидроксида меди промывают несколько раз декантацией, переносят в воронку для горячего фильтрования, промывают теплой водой, высушивают в эксикаторе.

2. В 70 мл воды растворяют 5 г сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ приливают 0,4 мл глицерина (глицерин препятствует обезвоживанию гидроксида меди). Затем к фильтрату приливают 0,5 Н раствора щелочи. Щелочь приливают до тех пор, пока осадок не станет ярко-голубым. Осадку гидроксида меди дают осесть, затем декантацией удаляют жидкость и заливают осадок холодной водой, добавив несколько капель глицерина. Воду с осадка сли-

вают и промывают его несколько раз. Затем осадок отсасывают, переносят для хранения в склянку с притертой пробкой.

Синтез гидроксида цинка

Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ – аморфный белый, рыхлый порошок. В воде почти нерастворим, обладает амфотерными свойствами. При нагревании выше 39 °С начинает разлагаться. При красном калении переходит в ZnO.

К 40 мл 1 Н раствора КОН прибавляют постепенно из бюретки 1 Н раствор соли цинка. Образующийся осадок сначала растворяется в избытке щелочи, при дальнейшем прибавлении раствора соли образуется осадок $Zn(OH)_2$. Осадок промывают водой, отмывают от иона NO_3^- (проба с дифениламином), отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают в эксикаторе над едким натром. Гидроксид цинка хранят в плотно закрытой склянке или запаянной ампуле. Порядок сливания растворов можно изменить, добавляя к раствору соли щелочь, постепенно и в меньшем количестве, чем требуется по уравнению реакции:

$Zn(NO_3)_2 + 2KOH = Zn(OH)_2 + 2KNO_3$

Синтез гидроксида кобальта

Гидроксид кобальта (II) – $Co(OH)_2$ – аморфный порошок розово-красного цвета. При получении в лаборатории часто образуется коричневатого цвета вследствие незначительного окисления, так как на воздухе быстро окисляется. Такое явление характерно для ряда гидроксидов d-переходных металлов. Гидроксид кобальта мало растворим в воде, растворяется в кислотах и аммиаке.

Соль кобальта растворяют в возможно малом количестве горячей воды. К полученному раствору добавляют 40% раствора щелочи.

$CoSO_4 + 2NaOH \rightarrow Co(OH)_2 + Na_2SO_4$

Осаждение лучше проводить в цилиндре. Образующаяся вначале основная соль сине-фиолетового цвета быстро переходит при нагревании в розовато-красный гидроксид кобальта. Отстоявшийся осадок промывают несколько раз декантацией теплой водой, затем отсасывают на воронке Бюхнера и промы-

вают водой до нейтральной реакции и сушат в сушильном шкафу при 80–85 °С.

При взаимодействии солей двухвалентного кобальта с едкой щёлочью в присутствии пероксида водорода образуется бурый осадок $Co(OH)_3$.

$2CoSO_4 + 4NaOH + H_2O_2 = 2Co(OH)_3 + 2Na_2SO_4$

Синтез гидроксида железа (II)

Гидроксид железа $Fe(OH)_2$ – белый, иногда с зеленым оттенком, термически неустойчивый, легко окисляется на воздухе, особенно быстро во влажном состоянии. Не растворяется в воде, не реагирует с гидратом аммиака. Переводится в раствор хлоридом аммония.

Прокипятить дистиллированную воду в течение 10 мин, пропуская в неё азот, а затем охладить воду в токе газа до комнатной температуры, закрыв колбу пробкой (такая вода не содержит растворённого кислорода). Используя данную воду, растворяют в ней соль Мора, добавляют несколько капель 10% раствора серной кислоты и несколько кусочков железа. Затем полученный раствор фильтруют и приливают его к раствору щелочи. Выпадает осадок, который центрифугируют и отделяют от маточного рассола. На воздухе гидроксид железа (II) быстро окисляется до гидроксида железа (III).

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + 2NaOH(разб) = Fe(OH)_2 + (NH_4)_2(SO_4) + + Na_2SO_4$ (в атмосфере азота);

Вместо соли Мора можно использовать хлорид железа $FeCl_2$ и получать гидроксид по реакции:

$FeCl_2 + 2\ NaOH(разб) = Fe(OH)_2 + 2\ NaCl$ (в атмосфере азота)

***Синтез гидроксида железа* (III)**

Гидроксид железа $Fe(OH)_3$ – красно-бурый плотный порошок. В воде почти нерастворима. Свежеосаждённый гидроксид растворим в минеральных и органических кислотах. При 500–700 °С полностью обезвоживается. При осаждении легко образует коллоидный раствор.

Лабораторный синтез гидроксида железа (III) проводится осаждением соли трехвалентного металла в щелочных раство-

рах, с последующим отделением осадка, его промыванием водой и подсушиванием.

К раствору нитрата железа (III), подогретому до 70 °С при сильном перемешивании приливают из капельной воронки 5% раствор аммиака до тех пор, пока реакционный раствор не приобретет слабый запах аммиака. Выделившийся осадок гидроксида железа (III) промывают 2–3 раза теплой водой декантацией (отмывают от иона NO_3^-), затем отсасывают на воронке Бюхнера. Влажный $Fe(OH)_3$ сушат при 110 °С, растирают в порошок, взвешивают и определяют выход продукта.

Синтез гидроксида свинца

Гидроксид свинца $Pb(OH)_2$ – белый мелкокристаллический порошок, на воздухе поглощает CO_2, переходя в углекислую соль, обезвоживается при 145 °С. В воде почти нерастворим. Обладает амфотерными свойствами.

В 30 мл воды растворяют 10 г $Pb(NO_3)_2$. К раствору прибавляют 0,5 мл раствора аммиака. Смесь кипятят. Если в соли свинца есть примесь соли железа, то она осаждается в виде $Fe(OH)_3$ вместе с небольшим количеством $Pb(OH)_2$. Осадок отфильтровывают, а фильтрат нагревают до 65–70 °С и осаждают гидроксид свинца, прибавляя разбавленный аммиак до слабого запаха (разбавление концентрированного аммиака в отношении 1:1). Выпадает белоснежный осадок гидроксида свинца. Осадок промывают теплым 1%-ным раствором аммиака, отмывая его от ионов NO_3^- (проба с дифениламином). Чистый $Pb(OH)_2$ отсасывают и высушивают при 50–60 °С. Хранят гидроксид свинца в плотно закрытой склянке. Рассчитывают процент выхода.

Синтез гидроксида хрома **(III)**

Гидроксид хрома $Cr(OH)_3$ – серо-зеленый или серо-голубоватый аморфный порошок, нерастворимый в воде. Гидроксид хрома амфотерен. При комнатной температуре получается гидратированный продукт $Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$, который при 100 °С переходит в $Cr(OH)_3$. При температуре выше 100 °С гидроксид хрома разлагается:

$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$.

К 20 мл 0,1 н. раствора $Cr(NO_3)_3$ при перемешивании приливают 10 мл 0,1 Н раствора аммиака. Сначала может появиться легкая муть $Cr(OH)_3$. При дальнейшем перемешивании осадок исчезает. Медленно приливают еще 10 мл раствора аммиака. Для коагуляции осадка нагревают смесь на водяной бане. Осадок промывают декантацией, отмывая от иона NO_3^- (проба с дифениламином), отсасывают на воронке Бюхнера, затем переносят в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при 80–85 °С. В процессе высушивания осадок перемешивают. Рассчитывают выход $Cr(OH)_3$.

Синтез гидроксида марганца* (IV) *(метамарганцевати-стая кислота)

Гидроксид марганца (IV) $MnO(OH)_2$ (или метамарганцеватистая кислота – H_2MnO_3) – порошок темно-бурого, почти черного цвета, очень рыхлый.

В 20 мл воды растворяют 1 г $KMnO_4$. К раствору прибавляют 1,5 мл спирта. Протекает реакция восстановления марганца:

$2KMnO_4 + 3C_2H_5OH = 2MnO(OH)_2 + 2KOH + 3CH_3\text{-}COH$

По окончании реакции добавляют 1–1,5 мл HNO_3 для нейтрализации щелочи. Образуется осадок гидроокиси марганца – $MnO(OH)_2$. Смесь нагревают декантируют и осадок промывают горячей водой, отмывая от иона NO_3^- (проба с дифениламином). Осадок отсасывают, переносят в фарфоровую чашку и сушат при комнатной температуре.

***Синтез гидроксида алюминия* – $Al(OH)_3$**

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ – белый кристаллический порошок, почти совершенно не растворим в воде. Свежеосаждённый $Al(OH)_3$, долго находящийся под водой, почти нерастворим в кислотах и щелочах. Теряет реакционную способность при нагревании до 130 °С.

1. При взаимодействии соли со щелочью сначала получается гидроксоалюминат, который разрушают карбонатом аммония при нагревании.

$Al_2(SO_4)_2 + 8NaOH = 2Na[Al(OH)_4] + 3Na_2SO_4$

$2Na[Al(OH)_4] + (NH_4)_2CO_3 = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + 2NH_3 + 2H_2O$

В 15 мл воды растворяют 10 г сульфата алюминия, раствор фильтруют, нагревают до 75–80 °С и тонкой струёй приливают 25% раствора гидроксида натрия. Полученную смесь нагревают в течение 20–30 мин до 70–80 °С и фильтруют. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным. Если мутный, то фильтруют ещё раз. Осадок на фильтре промывают 8–12 мл горячей дистиллированной воды (промывную воду сливают в фильтрат). Фильтрат вновь нагревают до 80–85 °С и прибавляют раствор карбоната аммония (*свежеприготовленного, насыщенного углекислым газом, в 25 мл воды растворяют 6–7 г карбоната аммония*). Смесь нагревают до 80–85 °С в течение 20 мин. Выпавшему осадку $Al(OH)_3$ дают отстояться в течение 30 мин. Раствор сливают. Осадок промывают декантацией горячей водой и отсасывают на воронке Бюхнера. Затем высушивают в фарфоровой чашке в сушильном шкафу при 100 °С до постоянной массы.

2. В фарфоровую чашку наливают 25 мл 10% раствора аммиака, добавляют 2–3 мл раствора хлорида аммония и постепенно, при помешивании, прибавляют 20% раствор соли алюминия. Полученную смесь нагревают до тех пор, пока не исчезнет запах аммиака. При стоянии осадок $Al(OH)_3$ оседает, его промывают декантацией горячей водой до полного удаления сульфат ионов. Осадок отсасывают, переносят в чашку и сушат в сушильном шкафу при 100 °С до постоянной массы.

$NH_4Al(SO_4)_2 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 2(NH_4)_2SO_4$

3. Гидроксид алюминия получают в фарфоровой чашке из металлического алюминия. В раствор гидроксида натрия (30%), охлажденного льдом, вносят небольшими порциями стружки алюминия, после полного растворения алюминия раствор профильтровать, разбавить и пропустить через данный раствор углекислый газ до выделения в осадок $Al(OH)_3$, осадок отфильтровать, промыть горячей водой до прекращения окраски фильтрата каплей фенолфталеина. Промытый осадок высушить в течение 1 часа в сушильном шкафу при t = 70–80°, если будет t = 100–150 °С, то получится AlO(OH) при этом теряется 1 молекула воды.

$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$

$Na[Al(OH)_4] + HNO_3 = Al(OH)_3 + Na\ NO_3 + H_2O$

Осаждение гидроксидов проводят и центрифугированием. Используется также осушение на керамической пластинке, которая впитывает воду излишнюю из гидроксида. Промывать данные гидроксиды можно водой.

4.7.4. Синтез аммиака и растворение его в воде

Синтез аммиака проводят в колбе Вюрца, заполнив её на 1/3 гранулированным гидроксидом натрия/калия, через капельную воронку медленно по каплям приливают концентрированный раствор аммиака. Аммиаком заполняют толстостенную склянку емкостью 50–100 мл, закрепив её вверх дном и закрыв горло ватным тампоном (рис. 35). Затем склянку закрывают резиновой пробкой с оттянутой трубкой, обращенной капилляром внутрь склянки, а другой конец капиллярной трубки опускают

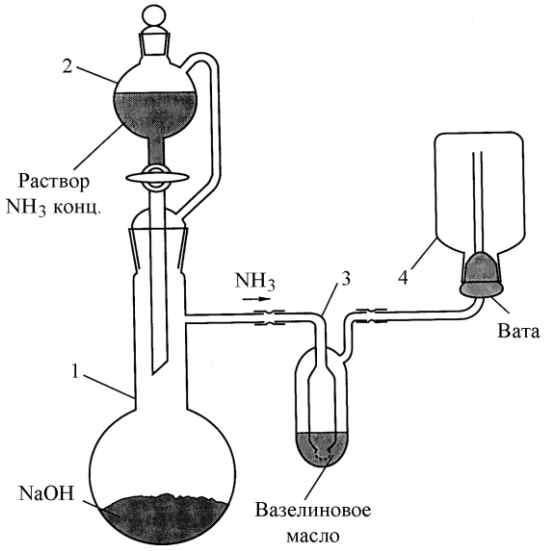


Рис. 35. Прибор для получения аммиака:
1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – промывалка – счетчик пузырьков; 4 – толстостенная склянка

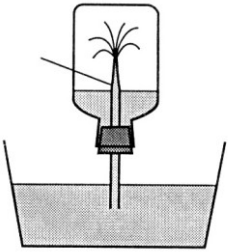


Рис. 36. Получение раствора аммиака

в кристаллизатор с водой (рис. 36). Вода из кристаллизатора поступает в склянку в виде «фонтанчика» и поглощает аммиак, образуя раствор аммиака. После окончания синтеза определяют pH раствора и его плотность.

4.8. Синтез кислот

Среди представителей этого класса неорганических соединений находится большая группа кислот, относящихся к числу продуктов основной химии. Важность этих кислот в различных сферах производства настолько велика, что их получают на специализированных предприятиях в больших количествах. Естественно, что в лаборатории синтезировать такие кислоты нет существенной необходимости, речь может идти только о получении кислот с концентрациями, не предусмотренными производством, и иногда о дополнительной очистке производственных препаратов.

К таким кислотам нужно отнести серную, азотную, фосфорную, борную, кремниевую, хлорную, и некоторые другие. Однако теоретические основы их синтеза и концентрирования необходимо знать.

Существенное значение имеет получение кислот с концентрациями, значительно превышающими концентрации кислоты в стандартизированном производстве. Получению высококонцентрированных кислот препятствует образование азеотропных смесей с водой, смесей, не позволяющих путем разгонки получить кислоту с концентрацией выше определенного содержания кислоты в дистилляте. Для смещения равновесного распределения компонента между жидкостью и паром часто применяют так

называемые высаливатели – вещества, способствующие ассоциации ионов рассматриваемой летучей кислоты в растворе и создающие условия для смещения равновесного распределения её между жидкостью и паром.

Ассоциации ион-ион обычно способствуют дегидратации ионов, образующих ассоциат, поэтому в качестве высаливателей применяют соединения, содержащие ионы или молекулы, взаимодействующие с молекулами воды сильнее, чем ионы, входящие в состав кислоты. Увеличение степени ассоциации неминуемо приведет к увеличению относительного содержания кислоты в паровой фазе, а следовательно, и к возрастанию содержания кислоты в дистилляте.

Использование высаливания для синтеза концентрированных кислот может быть рассмотрено **на примере азотной кислоты**. Введение нитрата лития в систему азотная кислота-вода смещает положение равновесной кривой таким образом, что насыщение паровой фазы азотной кислотой наступает при меньших концентрациях, чем в чистой азотной кислоте в обратно пропорциональной зависимости от концентрации высаливателя.

В качестве высаливателей обычно применяются соли той кислоты, концентрирование которой необходимо провести. При этом следует помнить, что определенная группа солей может привести и к обратному эффекту – всаливанию азотной кислоты и смещению равновесной кривой в сторону больших концентраций азотной кислоты. К таким солям относятся, как правило, соли с большими однозарядными катионами и практически любым анионом (исключая фториды). Их воздействие на кислоту, в грубом приближении, заключается в связывании молекул кислоты в нелетучие анионные комплексы вида $(X\,(HX)_n)^-$, где X – анион кислоты, и в высвобождении воды из сферы действия ионов, составляющих данную кислоту. Это обстоятельство должно приводить к относительному увеличению летучести воды и возрастанию её содержания в паровой фазе. Можно применять и другие дегидратирующие вещества, если они не образуют с кислотой летучих соединений и не разлагают её уже в водном растворе. В данном случае для концентрирования азотной и не-

которых других кислот удобна концентрированная серная кислота. Перегонку летучих кислот в присутствии высаливателей, в том числе серной кислоты, во избежание разложения следует проводить при слабом нагревании в вакууме.

Концентрирование серной кислоты оксидом серы (VI) приводит к образованию различного состава олеума.

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7 \xrightarrow{+SO_3} H_2S_3O_{10} \xrightarrow{+SO_3} H_2S_4O_{13}$$

Получать минеральные кислоты можно, используя реакции взаимодействия соответствующих ангидридов с водой, неметаллов с сильными окислителями, реакции обмена между солью и менее летучей кислотой, и прямого воздействия неметаллов с водородом.

Некоторые способы получения кислот:

1. Получение кислородосодержащих кислот взаимодействием соответствующих ангидридов с водой	$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$ $P_2O_5 + H_2O \rightarrow H_3PO_4$
2.Получение кислородосодержащих кислот действием на неметаллы сильных окислителей	$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$ $3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + H_2O$ $3S + 6HNO_3 = 3H_2SO_4 + 6NO\uparrow$
3. Получение бескислородосодержащих кислот прямым взаимодействием элементов с водородом	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$
4. Общий способ получения кислот по реакции обмена между солью и менее летучей кислотой	$NaCl + H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4$ $NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3\uparrow + NaHSO_4$ $Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SiO_3\downarrow$ $2Na_3PO_4 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 2H_3PO_4$

В лабораторной практике при изучении курса «Неорганическая химия» кислоты получают, используя различные способы, например, кислоты, существующие только в растворе, получают

пропусканием через воду соответствующих оксидов, а также в ходе реакций диспропорционирования и др.:

Реакции взаимодействия оксидов с водой:

$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$

$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$

Реакции диспропорционирования:

$2HClO \rightarrow HCl + HClO_2$

$3HClO \rightarrow 2HCl + HClO_3$

$2HClO_2 \rightarrow HCl + HClO_4$

$4HClO_3 \rightarrow HCl + 3HClO_4$

Некоторые кислоты можно получить по реакции гидролиза:

$SiCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4HCl$

$SiS_2 + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4\downarrow + 2H_2S$

Синтез кислородосодержащих кислот

Кислородосодержащие кислоты сильно различаются как по свойствам, так и по методам их получения.

Методы синтеза кислот:

1. Вытеснение летучих кислот из их солей менее летучими и практически нелетучими при данных условиях кислотами получают кислородосодержащие кислоты галогенов – $HClO_3$, $HBrO_3$:

$KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + HClO_3$

Необходимо иметь в виду, что большинство таких кислот неустойчиво к воздействию температуры, поэтому отгонку их необходимо проводить в вакууме. В этих же условиях осуществляют и концентрирование данных кислот.

2. Вытеснение кислот из их солей кислотами, образующими с катионом этой соли нерастворимые соединения. Таким путем чаще всего получают различные кислоты фосфора, азотистую, селеновую (H_3PO_4, HNO_2, H_2SeO_4) и некоторые другие кислоты.

Суть метода состоит в использовании бариевых и серебряных солей и осаждении катионов этих солей действием соответственно серной или соляной кислоты. Приготовление смеси ис-

ходных компонентов в эквимолекулярных соотношениях играет важнейшую роль в синтезе чистых кислот.

$Ba_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3BaSO_4 + 2H_3PO_4$

$AgNO_2 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_2$

3. Окисление неметаллов в водных растворах сильными окислителями: (хлор, азотная кислота, «царская водка», анодное окисление и др.) приводит синтезу некоторых кислородосодержащих кислот: HJO_3, HJO_4, H_2SeO_3, H_2SeO_4, H_2TeO_3, $HAsO_3$ в водных растворах:

$J_2 + 5H_2SO_4 \rightarrow 2HJO_3 + 5SO_2 + 4H_2O$

$Se + 3H_2SO_4 \rightarrow H_2SeO_4 + 3SO_2 + 2H_2O$

4. Вытеснение слабых кислот из их солей сильными кислотами. Данный способ имеет ограниченное применение, в этом случае необходимо, чтобы вытесняемая кислота была менее растворима, чем кислота, применяемая для вытеснения. Этим способом получают: молибденовую, вольфрамовую кислоты, а также некоторые гидратированные формы высших оксидов кремния, олова, титана, сурьмы, висмута, ванадия, ниобия, тантала, проявляющие кислотные свойства ($SiO_2 \cdot nH_2O$, $SnO_2 \cdot nH_2O$, $TiO_2 \cdot nH_2O$, $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, $Bi_2O_3 \cdot nH_2O$, $V_2O_5 \cdot nH_2O$, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$).

$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SiO_3$

5. Анодное окисление

К числу методов получения кислородосодержащих кислот можно отнести и еще ряд синтезов, не являющихся общими, а применяемых в определенных случаях. Например, для получения надкислот применяют анодное окисление.

A ($^+$) $HSO_4^- - e \rightarrow HSO_4^0$ $HSO_4^0 + HSO_4^0 \rightarrow H_2S_2O_8$

Электролиз безводной H_2SO_4:

$H_2SO_4 \leftrightharpoons H^+ + HSO_4^-$

К (–) $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

A (+) $HSO_4^- - e \rightarrow HSO_4^\circ$

$HSO_4^\circ + HSO_4^\circ \rightarrow H_2S_2O_8$ надсерная

$2H_2SO_4 \rightarrow H_2 + H_2S_2O_8$

6. Восстановлением сероводородом сернистой кислоты проводят получение политионовых кислот:

$H_2S + H_2SO_3 \rightarrow H_2S_3O_6 \rightarrow H_2S_4O_6$ и т. д. (политионовые к-ты)

7. Пока единственную из кислородосодержащих кислот угольную кислоту удалось выделить в чистом виде при t = –30 ºС проводя ***реакцию обмена:***

$$HCl_{(г.)} + NaHCO_3 \xrightarrow[\text{жидкий эфир}]{t = -30\ °C} NaCl + H_2CO_3$$

Кристаллы угольной кислоты при –30 °С устойчивы, но как только температура поднимается, они быстро переходят в CO_2 и H_2O, при комнатных условиях от них остается лишь слабый водный раствор, содержащий ≈0,002% неразложившейся угольной кислоты. Такой раствор знаком каждому из нас в виде газированной воды, только получают его насыщением воды углекислым газом.

Синтез фосфорных кислот

Синтез ортофосфорной кислоты

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 – твердое кристаллическое вещество, кристаллы прозрачны, температура плавления 42,35 °С. Жидкая фосфорная кислота – сиропообразная жидкость, плотность 1,88 г/см^3. Хорошо растворяется в воде и спирте, не ядовита. При нагревании выше 150 °С фосфорная кислота переходит в пирофосфорную – $H_4P_2O_7$, при дальнейшем нагревании переходит в метафосфорную HPO_3.

1. Можно получить растворением в дистиллированной воде небольшого количества фосфорного ангидрида, добавить несколько капель разбавленной серной кислоты, а затем раствор прокипятить, охладить, измерить плотность раствора и определить pH и его концентрацию.

2. Положить в пробирку немного ортофосфата кальция, прилить 50% раствора серной кислоты и нагреть смесь до кипения. Раствор слить с осадка измерить плотность и определить концентрацию. Раствор разбавить и вновь измерить плотность и определить концентрацию.

3. В фарфоровую чашку поместить 0,2 г красного фосфора и прилить к нему небольшими порциями по 2–3 мл дымящей

азотной кислоты. Поставить чашку на водяную баню и нагреть, пока весь фосфор не вступит в реакцию. Избыток азотной кислоты удаляется выпариванием раствора на водяной бане.

4. Растворить 2 г гидрофосфата натрия $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ в 12,5 мл воды. Через полученный раствор пропустить хлороводород до полного его насыщения (над раствором появляется «дым» хлороводорода. *Работать под тягой*).

$Na_2HPO_4 + 2HCl = H_3PO_4 + NaCl$

В растворе концентрированной соляной кислоты выпадают кристаллы хлорида натрия, который образуется в результате реакции. Кристаллы отфильтровать, а фильтрат выпарить на водяной бане до густого сиропа. Сироп обрабатывают спиртом выпавшие ещё кристаллы хлорида натрия отфильтровывают. Из фильтрата отгоняют спирт. Полученную сиропообразную фосфорную кислоту охлаждают. Выпадают кристаллы H_3PO_4.

Синтез метафосфорной кислоты

Небольшими порциями внести в стакан с водой твердый оксид фосфора (V). Синтез выполнять в вытяжном шкафу. Полученный раствор нагревать на песчаной бане, упаривая до сиропообразной консистенции, после чего прогреть при 350 °С.

Данный синтез можно провести и из концентрированной фосфорной кислоты упаривая её до сиропообразной массы, а затем нагревая до 350 °С.

Синтез пирофосфорной кислоты

Поместить в фарфоровую чашку несколько мл концентрированной ортофосфорной кислоты. Нагреванием на песчаной бане, упарить жидкость до сиропообразной консистенции, после чего прогреть до 240 °С.

Синтез фосфорноватистой кислоты

Растворить в стакане моногидрат гипофосфита натрия из расчёта 1 г вещества на 15 мл воды и добавить в полученный раствор (в расчете 1,2 мл на 1 г гипофосфита) 25% раствора серной кислоты. Полученную смесь оставить на ночь, затем раствор декантировать с осадка, профильтровать на воронке Бюх-

нера через плотный бумажный фильтр в сухую и чистую колбу Бунзена. Фильтрат осторожно упарить на песчаной бане в вытяжном шкафу, пока температура не повысится до 105–110 °С. Жидкость не должна кипеть, иначе возможно разложение фосфорноватистой кислоты с воспламенением продуктов реакции. Чашку охладить в смеси льда с водой. Выпавшие кристаллы отделить на стеклянном пористом фильтре в токе азота и взвесить. Рассчитать выход продукта.

$2Na(H_2PO_2) + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H(H_2PO_2)$

Синтез фосфоромолибденовой кислоты

Фосфоромолибденовая кислота $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ – жёлтые блестящие кристаллы. Хорошо растворима в воде. Хранят кислоту в темных банках с притертой пробкой.

В круглодонной колбе в 25 мл воды растворяют 16 г. MoO_3, и добавляют 1 мл H_3PO_4 (плотность 1,75 г/см^3). Смесь осторожно кипятят 1,5 часа, взбалтывая колбу и добавляя испаряющуюся воду. Раствор должен быть золотисто-жёлтым. Если окраска зелёная, то добавляют несколько капель H_2O_2. Смесь охлаждают, фильтруют от избытка MoO_3, упаривают до появления кристаллической плёнки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают и высушивают на воздухе в течение 2 ч.

$12MoO_3 + H_3PO_4 + 2H_2O = H_7[P(Mo_2O_7)_6]$

Синтез серной кислоты

Серная кислота H_2SO_4 – бесцветная маслообразная жидкость, плотность равна 1,859 г/см^3. При охлаждении застывает в кристаллы, которые плавятся при 10,37 °С. При 30–40 °С начинает дымить, а при 290 °С закипает. Концентрированная серная кислота жадно поглощает влагу, является хорошим осушителем.

1. Синтез серной кислоты нитрозным способом:

В одну колбу Вюрца помещают твердый сульфит натрия и смачивают его небольшим количеством воды, в капельную воронку наливают концентрированную серную кислоту. В другую колбу Вюрца вносят медные стружки, а в капельную воронку наливают концентрированную азотную кислоту. Обе колбы со-

единяют с реакционной колбой через промывалки с концентрированной серной и азотной кислотами. Установку собирают в вытяжном шкафу (рис. 37). Получают диоксид азота, для этого приоткрывают кран капельной воронки с азотной кислотой и по каплям приливают её к медным стружкам. Как только колба заполнится диоксидом азота (окраска должна быть интенсивной), кран воронки закрывают и одновременно приоткрывают кран воронки с серной кислотой и прибавляют её к тиосульфату натрия. В реакционной колбе для получения серной кислоты нитрозным способом на стенках начинают выделяться кристаллы оксида серы (VI). В данную колбу необходимо прилить с помощью мерной пипетки 2–3 мл воды и ополоснуть стенки колбы. Вновь пропустить ток сернистого газа, приливая заданное количество воды и восполняя потери диоксида азота. После окончания синтеза провести качественную реакцию на сульфат ион, измерить плотность кислоты и определить её концентрацию.

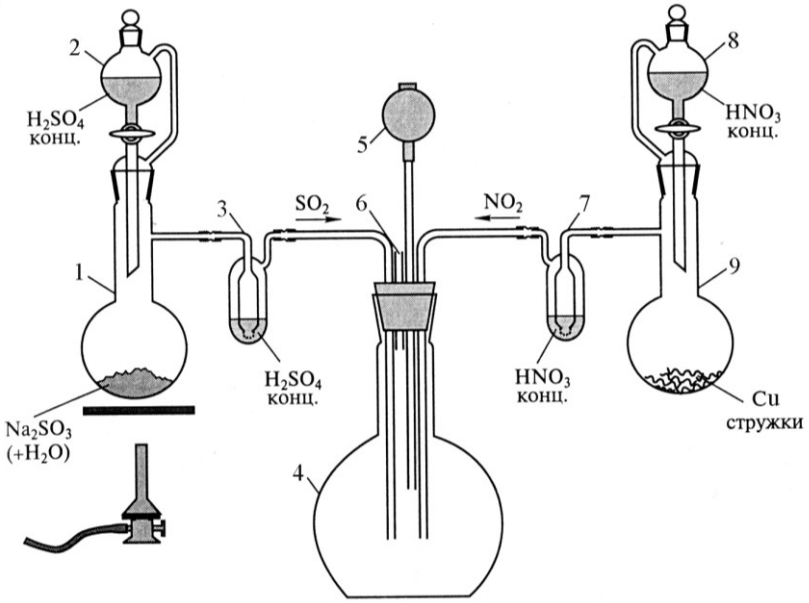


Рис. 37. Прибор для получения серной кислоты нитрозным способом:
1, 9 – колбы Вюрца; 2, 8 – капельные воронки;
3, 7 – промывалки; 4 – колба реакционная; 5 – груша; 6 – трубка

Схема синтеза: $Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$

$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

$SO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO$

2. Серную кислоту можно получить путём ***перегонки технической кислоты.*** В техническую серную кислоту вносят хромовый ангидрид, дают отстояться и переливают в реторту или колбу Вюрца с пришлифованной стеклянной пробкой. Реторту обкладывают асбестом и помещают в железный сосуд служащий воздушной баней. Горло реторты вставляют в широкую стеклянную трубку (холодильник). Реторту нагревают и смесь перегоняют. Затем в перегнанную кислоту пропускают медленно ток сероводорода в течение 16 ч и оставляют на 2 суток, и вновь перегоняют. Если очищают аккумуляторную серную кислоту, то обработка сероводородом и перегонка не требуется.

3. Серную кислоту можно получить, насыщая воду серным ангидридом, отгоняемым из технического олеума.

Синтез азотной кислоты

Азотная кислота HNO_3 – чистая азотная кислота – бесцветная жидкость, плотность равна 1,526 г/см^3, затвердевает при – 42 °С, кипит при 83,8 °С. Дымит на воздухе.

В реторту помещают 10–15 г нитрата натрия и калия и приливают такое же количество концентрированной серной кислоты, чтобы она полностью покрыла соль. Реторту соединяют с круглодонной колбой (рис. 38), которую помещают в охладительную смесь (снег и поваренная соль). Реторту нагревают на песчаной бане до 120 °С. Реакцию считают законченной, когда в реторте останется желтоватая жидкость и азотная кислота почти не отгоняется в приёмник. (*Синтез проводится в вытяжном шкафу*).

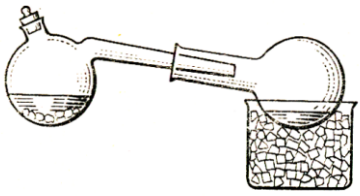


Рис. 38. Получение концентрированной азотной кислоты

$2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3$

Синтез дымящей азотной кислоты

Дымящая безводная азотная кислота вызывает тяжёлые ожоги кожи. (*Синтез её следует проводить в вытяжном шкафу в перчатках и очках*).

В реторту поместить 20 г нитрата натрия и прилить 20 мл 96% серной кислоты. Закрыть тубус реторты асбестовой пробкой (рис. 39). Баню для охлаждения колбы приёмника заполнить льдом (снегом) с водой. Осторожно нагреть реторту пламенем горелки. При образовании в реторте большого количества пены или появления бурых паров уменьшить нагрев. Когда в приёмнике соберётся 10–15 мл азотной кислоты прекратить нагревание. Вылить дымящую азотную кислоту в цилиндр и определить её объём. Перелить кислоту в колбу известной массы с притертой пробкой, взвесить с точностью до 0,1 г. Определить плотность кислоты и по плотности найти её процентную концентрацию. Определить выход в процентах.

Получение азотной кислоты из аммиака по схеме (рис. 40). Аммиак смешивают с воздухом и пропускают над платиноради-

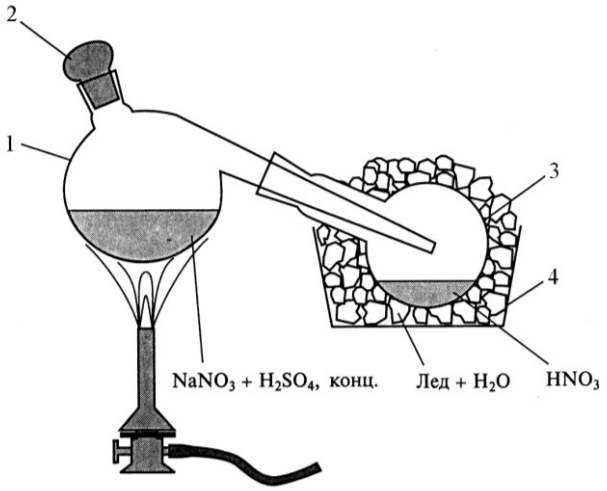


Рис. 39. Прибор для получения дымящей азотной кислоты:
1 – реторта; 2 – асбестовая пробка; 3 – колба-приемник;
4 – баня со льдом и водой

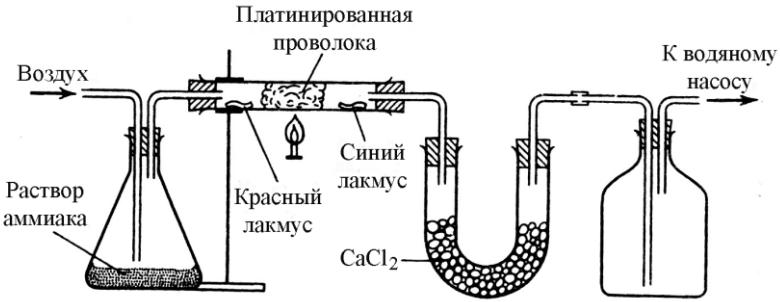


Рис. 40. Прибор для получения азотной кислоты из аммиака

евым катализатором при 900 °С. Полученную смесь охлаждают, смешивают с воздухом. Образующиеся газы растворяют в воде с избытком кислорода. Полученную азотную кислоту концентрируют перегонкой.

$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$

Синтез азотистой кислоты

Растворить небольшое количество нитрита калия в воде, раствор охладить в бане со льдом и прибавить к нему столько же охлажденной 30% серной кислоты, сколько было прилито воды к соли.

$2KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + K_2SO_4$

Синтез нитрозилсерной кислоты

Нитрозилсерная кислота HSO_3ONO – снежно-белое кристаллическое вещество. Водой разлагается на серную кислоту, азотную и оксид азота. В концентрированной серной кислоте растворяется без разложения.

1. Собрать прибор (рис. 41). В колбу Вюрца поместить сульфита натрия, смочить его водой и закрыть капельной воронкой с концентрированной серной кислотой. В пробирку, где будет проходить образование нитрозилсерной кислоты прилить дымящую азотную кислоту и охладить в ледяной бане. Медленно приоткрыть кран капельной воронки и пропустить ток сухого

сернистого газа через азотную кислоту до её полного превращения в кристаллическую массу. Не допускать перегрева реакционной массы, приводящего к разложению продукта реакции с выделением оксида азота. Образовавшееся кристаллическое вещество отделить от маточного раствора на стеклянном пористом фильтре, затем отмыть ледяной уксусной кислотой. Быстро перенести кристаллы во взвешенный бюкс и взвесить. Рассчитать выход в процентах. Часть кристаллов растворить в воде и определить pH раствора.

2. Нитрозилсерная кислота получается при взаимодействии азотной кислоты с сернистым ангидридом:

$HNO_3 + SO_2 \rightarrow HSO_3\,ONO$

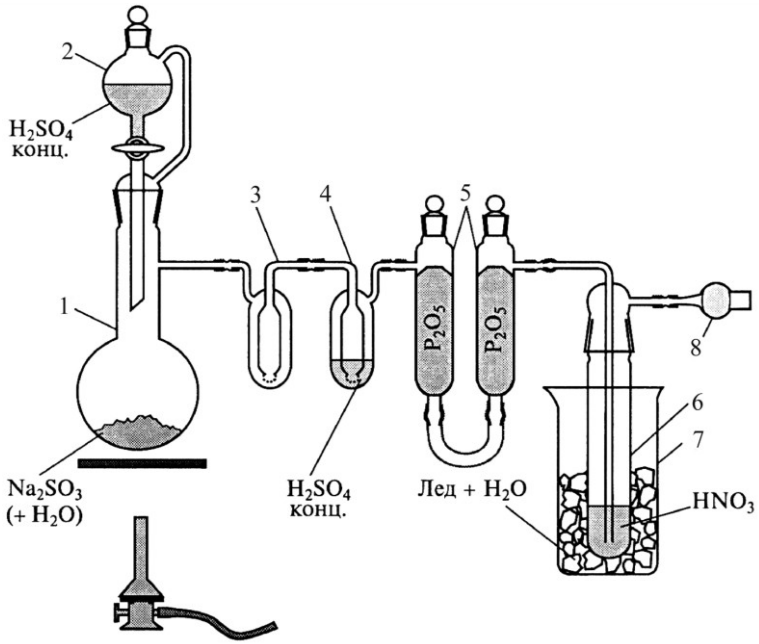


Рис. 41. Прибор для получения гидросульфата нитрозония:
1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – предохранительная промывалка; 4 – промывалка с H_2SO_4 (конц.); 5 – осушительные колонки; 6 – реактор; 7 – баня со льдом и водой;
8 – хлоркальциевая трубка

Во взвешенную колбу помещают 12 мл дымящей азотной кислоты (плотностью 1,52 г/см^3), охлаждают смесью льда и соли и медленно пропускают оксид серы (IV), до тех пор пока масса не затвердеет. Препарат отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой и переносят в склянку с притёртой пробкой.

Синтез хлороводородной кислоты

Хлороводородная кислота (соляная) HCl – бесцветная жидкость, плотность 1,267 г/см^3. В продаже соляная кислота 35–37% раствор, плотность 1,19 г/см^3.

В колбу Вюрца поместить твердый хлорид натрия и добавить 2–3 капли воды или 3–5 мл концентрированной соляной кислоты, а затем через капельную воронку по каплям приливать концентрированную серную кислоту. Конец газоотводной трубки опустить в толстостенную склянку с ватным тампоном, набирая в нее хлороводород (рис. 42). Затем прекратить нагрев и подачу серной кислоты в колбу Вюрца. Склянку с хлороводородом закрыть резиновой пробкой с оттянутой трубкой, обращенной капилляром внутрь склянки, а другой конец капиллярной трубки опустить в кристаллизатор с водой (рис. 42 б). Вода из кристаллизатора поступает в склянку в виде «фонтанчика» и поглощает хлороводород, образуя раствор хлороводородной кислоты. После окончания синтеза определяют pH раствора и его плотность.

$$2NaCl + 2\ \text{капли}\ H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 2HCl + Na_2SO_4$$

тв конц ↓ $+H_2O$

Синтез йодоводородной кислоты

Йодоводородная кислота HJ – водный раствор йодоводородной кислоты – бесцветная жидкость. На воздухе постепенно окисляется до свободного йода, окрашиваясь в бурый цвет. При нагревании до 40 °C из раствора выделяется HJ.

В пробирку с газоотводной трубкой поместить 1 г йода и 0,3 г красного фосфора, закрыть трубку пробкой со вставленной в неё пипеткой, сняв резинку с пипетки продуть прибор угле

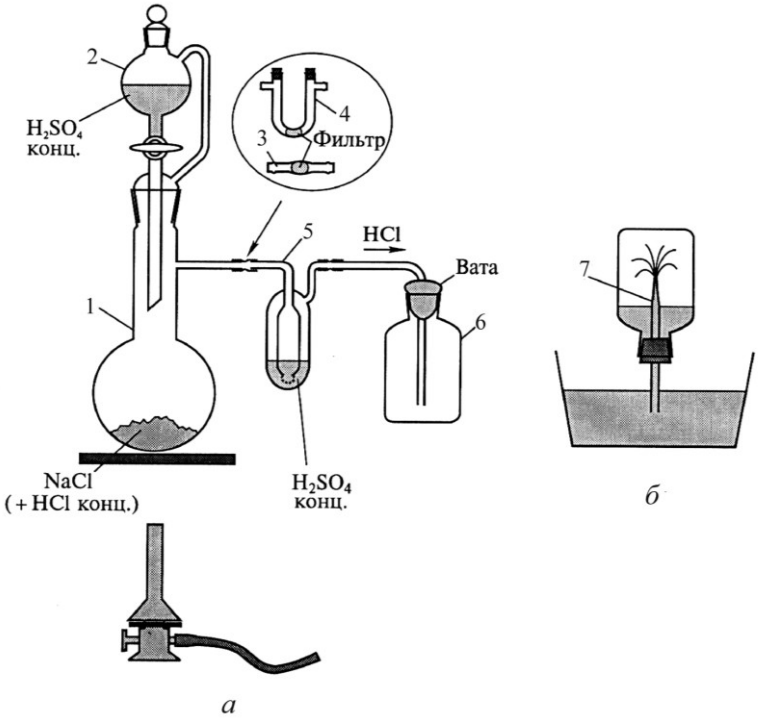


Рис. 42. Получение хлороводорода:
а – заполнение склянки хлороводородом; *б* – демонстрация опыта «фонтанчик»; 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3, 4 – фильтры; 5 – промывалка с серной кислотой; 6 – толстостенная склянка; 7 – трубка с оттянутым носиком

кислым газом из аппарата Киппа. Затем набрать пипеткой шесть капель воды и закрыть пробкой реакционную пробирку. Газоотводную трубку опустить в пробирку-приемник с 5 мл воды, охлажденную в бане со льдом. Трубка должна доходить почти до самой поверхности воды, но не касаться её (рис. 43). По каплям опустить воду из пипетки в реакционную смесь. Если взаимодействие проходит слишком медленно, нагреть пробирку горячей водой в стакане. По завершении синтеза, вновь продуть прибор с углекислым газом через капельную пипетку для повышения выхода продукта. Мерной пипеткой взять 1 мл получен

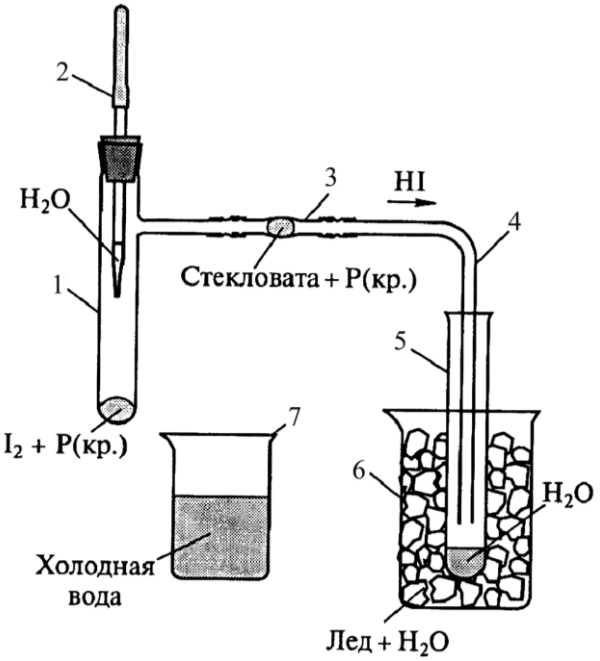


Рис. 43. Прибор для получения иодоводорода:
1 – пробирка Вюрца; 2 – капельная пипетка;
3 – трубка с расширением; заполненная красным фосфором на стекловате; 4 – газоотводная трубка; 5– пробирка-приемник;
6 – баня со льдом; 7 – стакан с водой

ного раствора, перенести его в мерную колбу на 25 или 50 мл дополнить водой до метки. Определить pH разбавленного раствора и рассчитать концентрацию полученной кислоты.

Синтез йодноватой кислоты

Йодноватая кислота HJO_3 – белый блестящий порошок, полностью обезвоживается при температуре выше 240 °C с образованием J_2O_5, а при температуре 300 °C и выше J_2O_5 плавится, разлагаясь на йод и кислород. Хорошо растворима в воде, в серной кислоте; не растворима в уксусной кислоте, спирте, эфире.

В круглодонную колбу вносят 1 г измельчённого йода, 8–10 мл азотной кислоты и 1–2 мл 30% раствора H_2O_2. Смесь нагревают на пламени горелки до полного растворения йода и

образования бесцветного или слабо-жёлтого раствора. Раствор переливают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на слабом пламени горелки при температуре не выше 120–130 °С. Сухую смесь, содержащую HJO_3 с примесью J_2O_5 растворяют в небольшом объёме воды и упаривают на горячей водяной бане при 50–60 °С. После охлаждения раствора образуется осадок HJO_3. Осадок отсасывают, промывают небольшим объёмом ледяной уксусной кислоты, спиртом или эфиром и высушивают при 30–40 °С или в эксикаторе над серной кислотой, или над твёрдым KOH.

Определяют массу иодноватой кислоты и выход продукта.

$3J_2 + 10HNO_3 \rightarrow 6HJO_3 + 10NO + 2H_2O$

$J_2 + 5H_2O_2 = 2HJO_3 + 4H_2O$

Синтез йодной (ортоперйодной) кислоты

Йодная кислота – H_5JO_6 или $HJO_4 \cdot 2H_2O$ – бесцветные кристаллы в форме призм, плавящиеся при 122 °С и разлагающиеся выше этой температуры. Йодная кислота сильно гигроскопична и хорошо растворима в воде, раствор желтеет на воздухе и сильно пахнет озоном. Растворима в спирте, мало растворима в диэтиловом эфире. Безводная HJO_4 не получена.

Растворяют 4 г йода в 200 мл 10% раствора NaOH. Полученный раствор нагревают на горелке до кипения и пропускают через него сильную струю хлора. Если при кипении раствора начинаются толчки (вследствие выпадения осадка), нагревание прекращают. Хлор пропускают до тех пор, пока не перестанет выпадать белый осадок $Na_2H_3JO_6$. Осадок промывают холодной водой и сушат в сушильном шкафу при 90–100 °С. Затем к соли прибавляют 40 мл воды, 17 мл концентрированного нитрата серебра и нагревают. Смесь фильтруют с горячей водой, фильтрат упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и помещают в эксикатор с концентрированной серной кислотой. Выпавшие кристаллы отсасывают, не промывая на воронке Бюхнера и снова ставят в эксикатор. Взвешивают, определяют выход продукта.

$J_2 + 7Cl_2 + 18\ NaOH = 2Na_2H_3JO_6 + 14\ NaCl + 6H_2O$

$Na_2H_3JO_6 + 3AgNO_3 = Ag_3IO_5 + 2\ NaNO_3 + HNO_3 + H_2O$

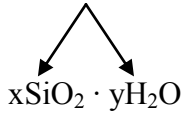
$4Ag_3IO_5 + 6Cl_2 + 10\ H_2O = 4H_5JO_6 + 12AgCl + 3O_2$

Синтез метакремниевой кислоты

Метакремниевая кислота H_2SiO_3 – желатинообразная масса, плохо растворимая в воде.

25 г жидкого стекла разбавляют водой примерно в 4 раза (получают раствор плотностью 1,1 г/см^3). Раствор отфильтровывают. К фильтрату прибавляют раствор HCl до кислой реакции на лакмус. Образовавшийся желатинообразный гель промывают 3–4 раза горячей водой, отсасывают и высушивают при 60–80 °С, разложив массу тонким слоем на пергаментной бумаге, до тех пор, пока масса не начнёт рассыпаться. Высушенный продукт ($xSiO_2 \cdot yH_2O$) переносят в банку, заливают концентрированной соляной кислотой, перемешивают 20–30 мин, прибавляют 50 мл воды, вновь перемешивают и отсасывают, предварительно отмыв от хлорид ионов горячей водой, затем высушивают при 80 °С.

$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$



Синтез гексафторкремниевой кислоты

Гексафторкремниевая кислота $H_2SiF_6 \cdot 2H_2O$ – безводная кислота неизвестна. Водные растворы бесцветны и имеют сильнокислую реакцию. Разбавленные растворы можно хранить в стеклянных сосудах. Охлаждением концентрированных растворов могут быть получены неустойчивые кристаллогидраты $H_2SiF_6 \cdot 2H_2O$.

1. Смешать сухой кварцевый песок с фторидом кальция в равных объёмах. Смесь поместить в колбу Вюрца и добавить 96% серной кислоты. Исходные вещества берут в соотношении 1:1:14. Колбу закрыть пробкой. На конец газоотводной трубки надеть небольшую воронку и опустить её в стакан приёмник с водой. Воронка должна касаться поверхности воды в стакане. Колбу Вюрца нагреть. В стакане с водой начинает появляться осадок.

$4SiO_2 + 3CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SiF_6 + SO_3 + 3Ca\ SiO_3$

2. Раствор H_2SiF_6 можно получить, действуя фтористоводородной кислотой на кремниевую кислоту или двуокись кремния:

$3SiO_2 + 6HF \rightarrow 2H_2SiO_3 + H_2SiF_6$

В эбонитовую или винипластовую колбу емкостью 100–200 мл наливают 20 мл 40% раствора фтористоводородной кислоты и вносят небольшими порциями при перемешивании 6 г кремниевой кислоты. Реакция заканчивается, когда кремниевая кислота перестает растворяться. Раствор фильтруют через бумажный фильтр на эбонитовой воронке. Измеряют плотность, определяют выход продукта и сливают в парафинированную склянку для хранения.

Синтез молибденовой кислоты

Молибденовая кислота $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ в зависимости от способа получения может быть кристаллической и аморфной. Кристаллическая молибденовая кислота – желтый порошок, мало растворим в воде. Свежеприготовленная кислота хорошо растворима в холодной воде. При длительном хранении становится почти нерастворимой в воде.

1. В 20 мл воды растворяют 3 г молибдата аммония, прибавляют 20 мл азотной кислоты и 4 г нитрата аммония. В раствор вносят «затравку» (кристалл молибденовой кислоты) и оставляют стоять 2–3 дня.

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HNO_3 + 11H_2O = 7H_2MoO_4 \cdot H_2O + 6NH_4NO_3$

Образовавшуюся желтую кристаллическую массу молибденовой кислоты промывают декантацией ледяной водой, отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в эксикаторе над серной кислотой. При высушивании водная кислота переходит в безводную H_2MoO_4

2. Растворимую молибденовую кислоту можно получить из растворов молибденовокислого аммония с хлоридом бария до полного осаждения. Выпавшую смесь бариевых солей промывают декантацией горячей водой и осадок сушат на водяной бане. Затем осадок размешивают с водой в жидкую кашицу, добавляют серную кислоту для осаждения ионов бария, дают отстояться и фильтруют. Фильтрат должен быть прозрачным. Раствор упаривают до тех пор, пока он сначала окрасится в слабозелёноватый цвет, а затем в голубовато-зелёный, после этого чашку ставят в эксикатор с серной кислотой. Получается молибденовая кислота в виде аморфной голубоватой массы.

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 7BaCl_2 + 4H_2O = 7BaMoO_4 + 6NH_4Cl + 8HCl$

$BaMoO_4 + H_2SO_4 = H_2MoO_4 + BaSO_4$

Синтез борной кислоты

Борная кислота H_3BO_3 – кристаллическое вещество, белого цвета. Растворима в воде, спирте, эфире, глицерине. При нагревании от 80 до 110 °С она частично переходит в метаборную кислоту HBO_2, а при 140–160 °С – в тетраборную кислоту $H_2B_4O_7$. При красном калении теряет воду, превращаясь в борный ангидрид B_2O_3.

$$H_3BO_3 \xrightarrow{-H_2O} HBO_2 \xrightarrow{-H_2O} H_2B_4O_7 \xrightarrow{-H_2O} B_2O_3$$

В 25 мл воды, нагретой до 60 °С растворяют 10 г буры. К кипящему раствору прибавляют 12 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь перемешивают и оставляют на сутки. Выпавший осадок ортоборной кислоты декантируют, промывают небольшим количеством воды, отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре или при 50–60 °С в сушильном шкафу.

$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl$

Синтез метаборной кислоты

Метаборную кислоту получают обезвоживанием ортоборной кислоты. Для этого её сушат при температуре 100–111 °С в токе воздуха, пропущенного через промывную склянку с водой, имеющей температуру 14 °С.

$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$

Синтез α- оловянной кислоты

α-оловянная кислота H_4SnO_4 – аморфный порошок белого цвета. Немного растворима в кислотах и щелочах. Не имеет постоянного состава x $SnO_2 \cdot y\ H_2O$. При высушивании на воздухе имеет форму H_4SnO_4. При прокаливании получается SnO_2.

Тетрахлорид олова растворяют в воде добавляя концентрированную соляную кислоту для устранения продуктов гидролиза. К раствору соли добавляют избыток аммиака. Выпадает осадок, который выдержирают в растворе 2–3 часа, затем отсасывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают горячей во-

дой до исчезновения реакции на хлорид ион. Осадок высушивают при комнатной температуре.

$SnCl_4 + 4NH_4OH = SnO_2 \cdot 2H_2O + 4NH_4Cl$

Синтез β – оловянной кислоты

β – оловянная кислота x $SnO_2 \cdot$ y H_2O – белый аморфный порошок, не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах. При красном калении переходит в SnO_2. Не имеет определённого состава x $SnO_2 \cdot$ y H_2O. При сплавлении со щелочами образует станнаты.

К 10 г гранулированного олова постепенно прибавляют азотную кислоту. Реакция протекает бурно, затем смесь нагревают на водяной или песчаной бане до тех пор, пока олово полностью не прореагирует с азотной кислотой и не удалятся оксиды азота. Осадок β – оловянной кислоты промывают горячей водой до исчезновения реакции на нитрат ион (проба с дифениламином). Затем осадок отсасывают, сушат при комнатной температуре и растирают в порошок.

$Sn + 4\ HNO_3 \rightarrow SnO_2 \cdot 2H_2O + 4NO_2$

4.9. Синтез солей

Способов получения солей большое количество. Соли получают в промышленности из минерального сырья, путем очистки минерального сырья, из отходов химических производств, а также различными химическими и электролитическими методами.

Сырье для производства минеральных солей

Галит – каменная соль – NaCl
селитра – KNO_3
мирабилит – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
астраханит – $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
тенардит –Na_2SO_4
глауберит –$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
камнит – $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$

магнезит – $MgCO_3$
доломит – $MgCO_3 \cdot CaCO_3$
бораты – ашарит ($2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$)
гидроборацит ($CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$)
апатиты $Ca_5F(PO_4)_3$, фосфориты – $Ca_3(PO_4)_2$
тяжелый шпат $BaSO_4$
витерит $BaCO_3$
плавиковый шпат CaF_2
хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$
пиролюзит MnO_2 и др.

Типовая схема солевого производства

Измельчение сырья (дробление, размол) → Рассев → Обогащение →Сушка → Дозировка → Теплохимическая обработка → Охлаждение → Дробление, размол → Выщелачивание → Отстаивание, фильтрация → Очистка от примесей → Выпарка → Кристаллизация → Отстаивание, фильтрация → Сушка, измельчение, укупорка.

В лабораторной практике синтеза соли можно получить:

– из металлов с неметаллами, кислотами, солями

$2Mg + Cl_2 = MgCl_2$

$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$

$Cu + HgCl_2 = CuCl_2 + Hg$

– из оксидов с кислотами, основаниями, основными оксидами

$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$

$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$

$CaO + CO_2 = CaCO_3$

– по реакции нейтрализации кислот с основаниями

$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$

– из солей, с солями, основаниями и кислотами; при этом один из продуктов реакции должен выпадать в осадок или образоваться в виде газа, или мало диссоциируемого соединения

$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$

$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$

4.9.1. Особенности синтеза кислородосодержащих солей

Существует около десяти различных способов получения кислородосодержащих солей.

В водных растворах их можно получить следующими способами: 1) действием кислот на металлы; 2) действием кислот на оксиды или гидроксиды металлов; 3) действием кислот на соли; 4) взаимодействием солей в растворах (обменная реакция) и др.

Действие кислот на металлы. При воздействии кислот на металлы получают обычно разнообразные нитраты и сульфаты (Fe, Co, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag и.др.), например:

$Fe + 6HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$,

$3Ni + 8HNO_3 = 3Ni(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$.

В азотной кислоте на холоду, некоторые металлы не растворяются вследствие их пассивирования. Растворять их нужно в концентрированной азотной кислоте при кипячении. Кроме того, для получения нитратов можно металл предварительно растворить в хлороводородной кислоте или в «царской водке», а затем удалить хлороводород многократным выпариванием с азотной кислотой.

Взаимодействие серной кислоты с некоторыми металлами, например с алюминием, протекает очень медленно. В таких случаях металл растворяют сначала в хлороводородной кислоте или в смеси ее с азотной, а затем такой раствор выпаривают с серной кислотой и таким образом соли переводят в сульфаты.

Другие кислоты для получения солей по этому методу обычно не используют по разным причинам. Так, кремниевая, молибденовая и вольфрамовая кислоты плохо растворимы и имеют очень слабые кислотные свойства. Селеновая и теллуровая в присутствии металлов восстанавливаются; фосфорная кислота, особенно в небольших концентрациях, на поверхности большинства металлов образует плохо растворимые плёнки солей: например, на цинке образуется $Zn_3(PO_4)_2$.

Действие кислот на оксиды или гидроксиды металлов. Так получают, например, фосфаты железа (Ш) и нитраты хрома (Ш) при действии соответствующей кислоты на оксиды и гидроксиды:

$Fe_2O_3 + 2H_3PO_4 + 2nH_2O = 2FePO_4 \cdot nH_2O + 3H_2O$

$Cr(OH)_3 + 3HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + 3H_2O$

Удобно получать этим методом нитраты, фосфаты, сульфаты, карбонаты, оксалаты, ацетаты, перхлораты, хлораты и др.).

От концентрации добавляемой кислоты зависят природа полученных солей, а также степень их осаждения, так в зависимости от соотношений с фосфорной кислотой могут образоваться $FePO_4 \cdot 2{,}5H_2O$ – темно-сиреневые; $FeH(HPO_4)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ – светло-розовые; $Fe(H_2PO_4)_3 \cdot 2{,}5H_2O$ – ярко-розовые или $Fe(H_2PO_4)_3$ – светло-розовые кристаллы.

Действие кислот на соли. В этом методе в качестве исходных веществ чаще всего применяют карбонаты, которые легко получить в довольно чистом виде. Соли других кислот (HNO_3, H_2S, CH_3COOH) для этой цели используют редко из-за того, что получаемая соль может быть загрязнена остатками исходной.

Реакция карбонатов с кислотами широко используется для синтеза нитратов в лаборатории и промышленности. Так, нитраты калия и натрия в промышленности получают из карбонатов при их взаимодействии с азотной кислотой:

$Me_2CO_3 + 2HNO_3 = 2MeNO_3 + H_2O + CO_2$.

Взаимодействие солей в растворе. Такой способ используется для получения многих солей, но есть вероятность загрязнения получаемой соли – если выбранные исходные вещества растворяются недостаточно или возрастает растворимость осаждаемой соли в процессе синтеза. Этот метод получения препаратов очень прост по выполнению, дает в большинстве случаев хорошие результаты.

При взаимодействии сульфатов и нитратов за счет обменных реакций можно получить нитрат кобальта (II):

$CoSO_4 + Ba(NO_3)_2 = Co(NO_3)_2 + BaSO_4$.

Взаимодействие оксидов при высоких температурах: (этот метод имеет существенное значение для получения солей слабых кислот и слабых оснований практически нацело гидролизующихся в водных растворах).

Методами анодного окисления, данный приём применяется для получения солей перкислот, галогенокислородных кислот.

4.9.2. Особенности синтеза галогенидов

Синтез галогенидов (из металлов или неметаллов и свободных галогенов) заключается в нагревании металлов (или неметаллов) в атмосфере соответствующего галогена. Металл (или неметалл) чаще всего используют в твёрдом, состоянии и редко – в расплавленном. Галоген применяют в виде газа. Жидкие галогены или их растворы в органических растворителях применяют редко.

Реакции фторирования металлов идут с небольшой скоростью, так как большинство фторидов имеет высокую температуру испарения, поэтому на их поверхности образуются плотные защитные плёнки (из фторидов), которые препятствуют дальнейшему взаимодействию реагентов. При получении нелетучих фторидов реакцию проводят в течение длительного времени, а исходные металлы или неметаллы применяют в виде порошка, тем самым увеличивая реакционную поверхность. Безводные фториды металлов редко получают фторированием последних, так как имеются другие, более простые, быстрые, экономичные способы. В частности, нередко используют действие фтора на хлориды или высушивание кристаллогидратов фторидов в токе фтороводорода.

Фтор очень ядовитое вещество, работать с ним необходимо **под тягой!** Поэтому для фторирования обычно используют не F_2, а соединения фтора –HF, ClF_3 ($t_{кип}$ = 12 °C), BrF_3 ($t_{кип}$ = 127 °C), BrF_5 ($t_{кип}$ = 40,5), для хлорирования– $SnCl_2$, CCl_4, HCl.

Например, при получении AgF_2 используют соль AgF и ClF_3, а не фтор. При этом реакция идет при 100 °C, а в случае фтора необходима температура 160 °C.

Реакции хлорирования (по сравнению с реакциями фторирования) осуществляются более просто, и их широко применяют для получения безводных хлоридов (за исключением хлоридов наиболее активных и благородных металлов).

Существуют легколетучие (легковозгоняемые) и трудновозгоняемые галогениды.

Используя справочные данные по значениям температур плавления, кипения (возгонки) летучих безводных галогенидов

можно определить оптимальный режим проведения галогенирования и выбрать условия, необходимые для разгонки образующихся галогенидов, подбирая соответствующую температуру.

Если процесс галогенирования ведут медленно, то устанавливается равновесие, смещенное в сторону образования галогенидов наиболее стабильных соединений. Для уменьшения количества примесей, переходящих в галогенид, реакцию галогенирования ведут как можно медленнее, первые порции полученного вещества, отбрасывают, а весь процесс не доводят до конца. При этом легко галогенируемые примеси удаляются с первыми порциями продукта, а трудно поддающиеся воздействию галогена остаются в непрореагировавшей части исходного вещества.

Получаемые галогениды, как правило, растворяют или адсорбируют галоген. Для его удаления применяют как физические, так и химические методы. Для очистки галогенидов от адсорбируемого хлора продукт нагревают в токе сухого индифферентного газа (N_2 или CO_2). При очистке галогенидов элементов, которые в условиях опыта не меняют степень окисления, пары полученного галогенсодержащего продукта пропускают над соответствующим раскаленным металлом или неметаллом. Этот метод особенно удобен для очистки галогенидов, имеющих при умеренных температурах значительное давление пара. Для удаления избытка галогена из жидких галогенидов добавляют порошкообразные металлы и настаивают смесь длительное время, а затем отгоняют галогениды, выбирая соответствующую температуру. Так, хлориды кремния (IV), германия (IV) и бора (III) можно освободить от избыточного хлора, настаивая с металлической ртутью, а хлорид олова (II) – с оловянной фольгой. Три галогенид сурьмы $SbC1_3$ можно отделить от пентахлорида сурьмы настаиванием с металлической сурьмой.

При получении безводных галогенидов путем галогенирования металлов или неметаллов аппаратурное оформление определяется температурами плавления и кипения синтезируемых соединений.

Хлориды разделяют на две группы: первая – жидкие при нормальных условиях ($SiCl_4$, SCl_2, $GeCl_4$, $SnCI_4$) и легковозго-

няющиеся ($AlCl_3$, $FeCl_3$ и некоторые другие) до 400–550 °С, вторая – трудновозгоняющиеся ($CoCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_3$ и др.).

Легковозгоняющиеся хлориды $BeCl_2$, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $InC1_3$, $ZrCl_4$, $BiCl_3$, $TeCl_4$, $FeCl_3$ и др. удобно получать в небольших количествах в трех- и четырехколенной стеклянной трубке (рис. 44).

Помещают 3–4 г металла в виде гранул или стружек в первое колено трубки (рис. 45) сухим хлором, не содержащим кислорода, вытесняют воздух и нагревают первое колено до красного каления. Хлорирование протекает с выделением теплоты. Металл сильно разогревается.

Следует обратить внимание на то, что металл должен быть в достаточно компактном состоянии (стружка, проволока, крупные кусочки). При использовании порошкообразных металлов

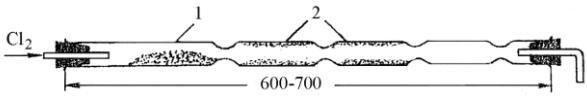


Рис. 44. Четырехколенная стеклянная трубка для хлорирования и возгонки хлоридов: 1– хлорируемое вещество; 2– возгон

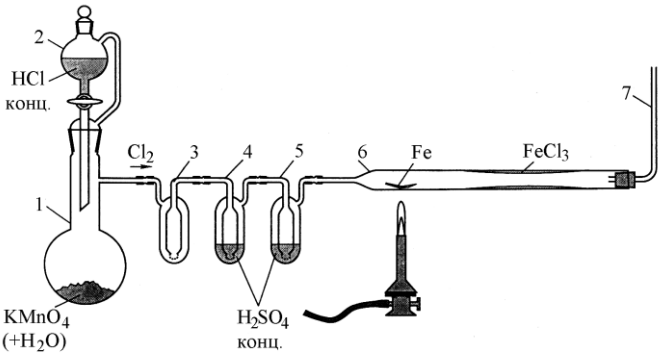


Рис. 45. Прибор для получения хлорида железа (Ш):
1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – промывалка пустая (предохранительная); 4, 5 – промывалки с серной кислотой; 6 – реакционная трубка; 7– газоотводная трубка

реакция идет только на поверхности, над которой пропускают хлор, но слишком бурно.

Образовавшийся хлорид возгоняется, его пары выносятся током хлора во второе колено, где они конденсируются. Во время работы нужно следить за равномерным поступлением хлора, который в промывалке должен проходить со скоростью 1–2 пузырька в секунду. Когда реакция началась, металл можно не нагревать, но не длительное время, так как металл начинает остывать, и если не продолжить нагрев металла, то реакция может прекратиться.

Возгоняемый хлорид может закупорить узкую часть трубки. Это место также нужно нагревать (другой горелкой).

Для очистки полученного хлорида его можно перегнать в третье и далее в четвертое колено. После окончания реакции трубку отсоединяют от источника подачи хлора, неплотно закрывают пробками и запаивают по местам сужений.

Таким методом можно получать хлориды в значительном количестве, если увеличить длину и диаметр реакционной трубки. Получаемые хлориды могут содержать незначительные количества оксидов и оксихлоридов.

Наиболее трудно возгоняются хлориды бериллия и индия. При их возгонке следует пользоваться дополнительной горелкой, непрерывно нагревая второе колено трубки, и следить за тем, чтобы не образовались пробки в местах сужения трубки.

Легкокипящие хлориды ($SiCl_4$ $GeCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$) получают также в четырехколенной трубке. Из-за летучести значительная часть хлоридов может уноситься из реактора током хлора. Поэтому хлор пропускают с небольшой скоростью. Конденсация идет сразу во втором и третьем коленах. Для улучшения конденсации хлоридов колено нередко охлаждают фильтровальной бумагой, смоченной холодной водой.

Для получения больших количеств жидких хлоридов процесс лучше вести непосредственно в трубке из тугоплавкого стекла или кварца, к которой присоединен холодильник с приемником синтезируемого препарата (рис. 46).

Трудновозгоняющиеся хлориды $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MgCl_2$ получают в чистом состоянии в приборе

(рис. 47), с использованием электропечи. Металл (3–4 г) в виде небольших кусочков помещают в фарфоровую или кварцевую лодочку 4 и после вытеснения воздуха из прибора сухим хлором трубку нагревают до 500–600 °С, продолжая в течение 2–3 час пропускать медленный ток хлора. Полученные хлориды остаются в лодочке. При этой температуре внутри хлорида могут находиться остатки металла, особенно если последний был взят в виде крупных кусочков. При хлорировании при 950–1000 °С

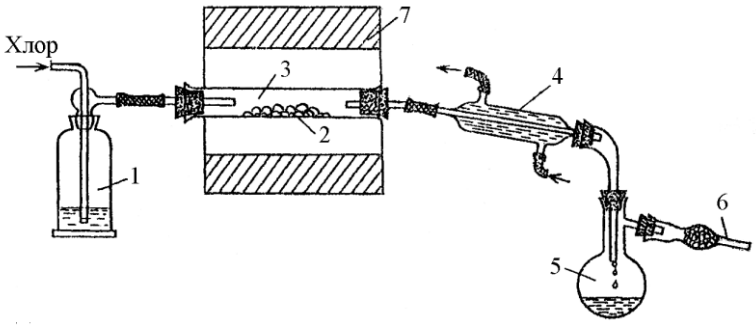


Рис. 46. Прибор для получения легковозгоняющихся жидких хлоридов в больших количествах: 1– счетчик пузырьков (с концентрированной серной кислотой) газа; 2– хлорируемое вещество; 3 – трубка; 4 – холодильник; 5 – приемник; 6 – хлоркальциевая трубка; 7 – электропечь

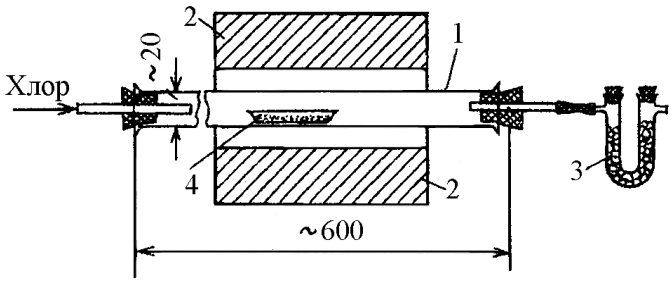


Рис. 47. Прибор для получения трудновозгоняющихся хлоридов: 1 – реактор (фарфоровая или кварцевая трубка); 2– электропечь; 3– U-образная трубка со щелочью; 4– лодочка с образцом

получают чистые хлориды. Выходящий хлор поглощается в поглотительных сосудах 3. Их может быть несколько.

Для обогрева установки применяют электропечь. Ее нагревают до соответствующей температуры, проводя хлорирование металла при пропускании тока хлора со скоростью один пузырек в секунду. Время хлорирования 2–2,5 ч.

Если нужно получить 15–20 г хлорида и более, то используют установку, где вся реакционная трубка должна находиться в электропечи, чтобы в ней не конденсировался хлорид. На конце установки укрепляют приемник через прокладку из шнурового асбеста. Ток хлора, обеспечивающий перенос хлорида в приемник, должен быть достаточным (100 мл за 10 мин). При этом часто расходуется не весь подаваемый хлор. Поэтому хлорирование ведут под тягой или конец установки соединяют с хлоропоглотителем, который заполняют битым стеклом, смоченным 20%-м раствором КОН.

Хлориды кобальта, никеля, хрома, марганца, магния трудно возгоняются, поэтому температуру электропечи при их получении поддерживают около 850 °С. При получении хлорида магния температура хлорирования должна быть около 640 °С, поскольку уже при 650 °С металл плавится, быстро разрушая (металлический магний восстанавливает SiO_2 и другие оксиды) кварцевые и фарфоровые лодочки.

Поскольку хлориды ряда металлов (кобальта, никеля, марганца) гигроскопичны, для их удаления исходную трубку охлаждают в слабом токе хлора. С поверхности такой трубки кристаллический осадок хлоридов снимают с помощью стеклянной палочки в ампулу, которую быстро запаивают. При перенесении в ампулу они все же поглощают незначительное количество влаги.

Безводные галогениды получают:

1. ***Взаимодействием простых веществ*** по реакции металлов с галогенами $Me + Cl_2 \rightarrow MeCl_2$. Однако следует иметь ввиду то, что работа с галогенами имеет ряд особенностей. Во-первых, галогены очень по-разному вступают в реакции с металлами. Во-вторых, работа с галогенами требует особых мер защиты.

Фтор с большинством металлов реагирует вначале медленно, а затем реакция протекает с большим выделением тепла, что

мешает завершению реакции вследствие плавления, спекания или разбрызгивания продуктов. Поэтому синтез фторидов из простых веществ проводят только когда нужно получить фториды (неметаллов или металлов) с высшей степенью окисления металла или неметалла. Иногда вместо свободного галогена применяют: фториды: MnF_3, CeF_3, CoF_3, JF_7, ClF_3, BrF_3 и др.

Не всегда применяют реакции взаимодействия металлов с хлором, эта реакция используется для получения галогенидов неметаллов и галогенидов металлов, склонных к термической диссоциации, то есть к отщеплению хлора.

При получении галогенидов чаще используются реакции взаимодействия металлов с бромом и йодом:

$Me + J_2 \rightarrow MeJ_2$

$Me + Br_2 \rightarrow MeBr_2$

Бром испаряют в слегка подогреваемом барбаторе в токе азота или диоксида углерода, а затем пропускают над веществом находящимся при надлежащей t°. В жидком состоянии Br_2 можно использовать лишь тогда, когда t° реакции сохраняется низкой.

Аналогично брому йод при нагревании смешивают с током азота или диоксида углерода и вводят в реакцию. Йодиды получают медленным внесением йода в сосуд, наполненный порошкообразным металлом или растиранием элементов с йодом и нагреванием смеси до t возгонки соединения.

2. Получение галогенидов из оксидов действием галогенов:

Оксиды щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов под действием хлора легко переходят в хлориды, обратный переход практически не осуществим.

$Na_2O + Cl_2 \rightarrow NaCl + O_2$

Оксиды металлов BaO; SrO; Ag_2O; CaO, PbO, CdO, Cu_2O, MnO, CoO, FeO, NiO, ZnO, SnO, CuO, Bi_2O_3, MgO **легко переходят** под действием Cl_2 в хлориды.

Оксиды металлов: GeO_2; Co_2O_3; Fe_2O_3; As_3O_3; SnO_2 труднее переходят в хлориды. ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, SiO_2, BeO – хлорируются только в присутствии кислородоотнимающих агентов (например, угля) по схеме:

$2TiO_2 + C \rightarrow Ti_2O_3 + CO$

$Ti_2O_3 + Cl_2 \rightarrow TiOCl_2 + TiO_2$

$2TiOCl_2 \rightarrow TiCl_4 + TiO_2$

Иногда вместо углерода используют CCl_4, S_2Cl_2, $COCl_2$, $SOCl_2$, HCl и др.

3. Получение галогенидов из галогенидов действием галогенов:

Чаще всего таким путём получают хлориды из бромидов и йодидов, а фториды их хлоридов.

$MeBr_2 + Cl_2 = MeCl_2 + Br_2$

$Me\ J_2 + Cl_2 = MeCl_2 + J_2$

$MeCl_2 + F_2 = MeF_2 + Cl_2$

4. Получение низших галогенидов:

Низшие галогениды получают восстановлением высших галогенидов водородом, металлами по схеме:

$2MeF_3 + H_2 \rightarrow 2MeF_2 + 2HF$

$TiCl_4 + H_2 \rightarrow TiCl_2 + 2HCl$

$TiCl_4 + Ti \rightarrow 2TiCl_2$

Устойчивость низшего галогенида к восстановлению обычно выражается рядом $Cl^- > Br^- > J^-$, то есть легче всего восстанавливаются йодиды, труднее – бромиды и еще труднее – хлориды.

Кроме того, низшие бромиды, йодиды можно получать прямым синтезом. В данном методе используют двухколенный прибор. В одном колене нагревают металл, в другом колене при низкой температуре находится галоген. Реакция начинается и протекает не при высоких скоростях.

4.9.3. Особенности синтеза халькогенидов (S, Se,Te)

1. Получение халькогенидов взаимодействием их с элементами щелочных, щелочноземельных металлов, с бериллием, магнием, металлами подгруппы меди, цинка):

$Na + S \rightarrow Na_2S$; Na_4S_2; Na_2S_2; Na_4S_5; Na_2S_3; Na_4S_9; Na_2S_5; Na_4S_7; Na_2S_4

Для халькогенидов щелочных металлов наряду с достройкой электронной оболочки халькогенов проявляется склонность атомов халькогенов к образованию друг с другом ковалентных группировок, приводящих к возникновению большого числа полисульфидных, полиселенидных и тому подобных фаз.

Сульфиды щелочных металлов образуются с большим выделением тепла, причем количество тепла, приходящееся на атом серы, уменьшается с увеличением ее относительного содержания в сульфидах. Например, для Na_2S оно составляет 370,8 кДж/моль; для Na_2S_2 = 201,1 кДж/моль для Na_2S_4 = 104,3 кДж/моль.

Параллельно уменьшаются температуры плавления:

t пл. Na_2S с 919 до 185 °С для Na_2S_5,

t пл. K_2S с 885 до 183 °С для K_2S_6.

Щелочноземельные металлы, бериллий и магний образуют фазы типа MeX. Металлы подгруппы меди образуют халькогениды состава Me_2X и MeX это ковалентно-ионные соединения с некоторой долей металлической связи. Халькогенные соединения подгруппы цинка имеют алмазоподобную структуру.

2. Халькогениды переходных металлов с достраивающимися d и f электронными оболочками

Переходные металлы также обнаруживают большое разнообразие в составе соединений при взаимодействии металла с халькогеном. Образуются: MeX; Me_3X_4; Me_2X_3; MeX_2; MeX_3, многие из них переменного состава, ковалентного строения.

Наибольшее число халькогенных форм образуют элементы главной подгруппы III группы (B, Al, Ga, In, Tl) Me_2X_3.

Для получения халькогенидов используются следующие способы:

1. Взаимодействие металлов с халькогенами:

$$Me + S \xrightarrow{t^\circ} MeS.$$

2. Взаимодействие металлов с халькогеноводородами:

$$Me + H_2S \xrightarrow{t^\circ} MeS + H_2.$$

3. Взаимодействие оксидов металлов с халькогеноводородами:

$$MeO + H_2S \xrightarrow{t^\circ} MeS + H_2O.$$

4. Взаимодействие солей с халькогеноводородами:

$$MeCl_2 + H_2S \rightarrow MeS + 2HCl.$$

5. Электрохимический метод

$$2Ce_2S_3 + 2CeCl_3 \rightarrow 6CeS + 3Cl_2.$$

6. Сульфиды Ag, Cu, Bi, Pb, Hg получают осаждением соответствующего сульфида из растворов: H_2S, $(NH_4)_2S$, $CS(NH_2)_2$:

$2AgNO_3 + H_2S \rightarrow Ag_2S + 2HNO_3$.

7. Восстановлением сульфатов углем, водородом и др. восстановителями:

$Me_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow Me_2S + 4H_2O$

$Me_2SO_4 + C \rightarrow Me_2S + CO$

8. Восстановление полисульфидов водородом, углем, металлами:

$Me_2S_3 + H_2 \rightarrow MeS + H_2S$

9. Взаимодействие низших сульфидов с серой, металлами, сульфидами металлов, оксисульфидами:

$Me_2S_3 + S \rightarrow Me_2S_4$

$Me_2S_3 + Me \rightarrow 3MeS$

$Me_2S_3 + MeS \rightarrow Me_3S_4$

$3Me_2S_3 + 3Me_2O_2S + 4Al \rightarrow 12MeS + 2Al_2O_3$

$3Me_2S_3 + Me_2O_2 + 2Al \rightarrow 6MeS + Al_2O_3$

$2Me_2S_3 + Me_2O_2 + 3C \rightarrow 6MeS + 3CO$

Синтез сульфидов

1. Синтез сульфидов из элементов

$Cd + S \xrightarrow{t^\circ} CdS$

(сплавляют в фарфоровом тигле с K_2CO_3, Na_2CO_3 и серой)

$2Ag + S \xrightarrow{t = 250^\circ} Ag_2S$

(пропускают пары серы над Ag в потоке азота)

$2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$ (поджигание S с Al в тигле с магнием)

$Co + S \xrightarrow{t = 650^\circ} CoS$ (в запаянной ампуле в течение 2–3 суток)

$2Cu + S \rightarrow Cu_2S$ (сплавление S с Cu в глубоком вакууме)

$Fe + S \xrightarrow{t = 1000^\circ} FeS$ (глубокий вакуум, 24 часа нагревание)

$2Ga + 3S \rightarrow Ga_2S_3$ (пропускание паров S над Ga в запаянной с одного конца кварцевой трубке)

$2K + S \rightarrow K_2S$
$2Na + S \rightarrow Na_2S$ } в среде жидкого NH_3 в приборе для глубокого вакуума (в среде кипящего толуола)
$2Na + 3S \rightarrow Na_2S_3$ }
$Mo + 2S \rightarrow MoS_2$ (нагревание в железной трубке)

$Re + 2S \xrightarrow{t = 980–1000°} ReS_2$ (нагревание в запаянной ампуле, 18 час)

$Sn + S \xrightarrow{t = 900°} SnS$ (нагревание в фарфоровой трубке закрытой с одного конца, с избытком серы)

$2Tl + S \xrightarrow{t°} Tl_2S$ (сплавление под давлением в трубке заполненной H_2)

$W + S \xrightarrow{t = 800°} WS_2$ (нагревание в течение 24 час, в атмосфере азота, в запаянной кварцевой трубке)

2. Синтез сульфидов действием сероводорода наиболее применяемый метод:

Метод основан на малой растворимости сульфидов тяжелых металлов в воде, осаждении их H_2S. При этом получаются мелкодисперсные, иногда коллоидные осадки.

Хорошо растворимые сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов в виде гидратов получают взаимодействием их гидроксидов с H_2S

$2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S \cdot 2H_2O$

Получают сульфиды взаимодействием сероводорода с кислотами, оксидами, солями, металлами:

$2H_3AsO_4 + 5H_2S \rightarrow As_2S_5 + 8H_2O$ (подкислить HCl)

$V_2O_3 + 3H_2S \rightarrow V_2S_3 + 3H_2O$

$Mg + H_2S \xrightarrow{t = 580°} MgS + H_2$ (нагревают в потоке H_2S)

$Cd + H_2S \xrightarrow{t = 800°} CdS + H_2$

$2NH_3 + H_2S + 4S \rightarrow (NH_4)_2S_5$ (пропускание H_2S без доступа воздуха в суспензию серы в растворе NH_4OH)

$MeCO_3 + H_2S \xrightarrow{t = 900°} MeS + H_2O + CO_2$ (нагревание в потоке H_2S+H_2 до 900^0)

$Co(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow CoS + 2HNO_3$ (осаждение из аммиачного водного раствора без доступа воздуха)

$MgCl_2 + H_2S \rightarrow MnS + 2HCl$ (осаждение из аммиачного кипящего водного раствора)

$TiCl_4 + 2H_2S \rightarrow TiS_2 + 4HCl$

$ZnSO_4 + H_2S \rightarrow ZnS + H_2SO_4$

Сульфиды из солей получают в трубчатой печи. В лодочку помещают безводную соль и нагревают, через нагретую соль пропускают ток H_2S, получающийся избыток H_2S пропускают через раствор $CuSO_4$. После окончания синтеза прибор охлаждают в токе H_2S.

4.9.4. Особенности синтеза кислых солей

Кислые соли получают такими же способами, что и средние, но при других молярных соотношениях реагентов, например:

$2NaOH + H_2SO_4 = \mathbf{Na_2SO_4} + 2H_2O$	$NaOH + H_2SO_4 = \mathbf{NaHSO_4} + H_2O$
$2NaOH + CO_2 = \mathbf{Na_2CO_3} + H_2O$	$NaOH + CO_2 = \mathbf{NaHCO_3}$
2 : 1 средняя соль	1 : 1 кислая соль

Избыток кислоты, взаимодействуя со средней солью, переводит ее в кислую соль: $Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 = 3CaHPO_4$

$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$

$2NH_4OH + H_3PO_4 = (NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$

избыток

$(NH_4)_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2NH_4H_2PO_4$

избыток

$NH_4OH + H_2S \rightarrow NH_4HS + H_2O$

избыток

4.9.5. Особенности синтеза двойных солей

Двойные соли получают в водных растворах при взаимодействии простых солей по составу:

$K_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \rightarrow K_2[Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\downarrow$

$(NH_4)_2SO_4 + NiSO_4 + 6\,H_2O \rightarrow (NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

$NH_4Cl + MgCl_2 + 6H_2O = NH_4MgCl_3 \cdot 6H_2O$

$KCl + MgCl_2 + 6H_2O \rightarrow KMgCl_3 \cdot 6H_2O$

$K_2CO_3 + Na_2CO_3 = 2KNaCO_3$

В водных растворах двойные соли диссоциируют с образованием составляющих ионы соли, каждый из них можно подтвердить качественным анализом. Резкой разницы между двойными и комплексными солями нет. Например, двойную соль хлорида магния и аммония NH_4MgCl_3 можно рассматривать как комплексную, где комплексообразователем является ион Mg^{2+}. Двойные соли имеют неустойчивую координационную сферу, поэтому равновесие диссоциации комплексного иона обычно сдвинуто вправо.

4.9.6. Особенности синтеза основных солей

Основные соли получаются по реакции гидролиза двух солей с противоположными к гидролизу свойствами. Твёрдые соли смешивают, вносят в кипящую воду, смесь кипятят, затем охлаждают и осадок промывают.

$$2CuSO_4 + 4NaHCO_3 = \underset{Cu_2(OH)_2CO_3}{CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2} + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 + H_2O$$

4.9.7. Особенности синтеза комплексных соединений

Комплексными называют соединения, содержащие центральный ион-комплексообразователь, с которым неионогенно связано определённое число ионов или молекул, называемых *лигандами* или *аддендами.* Комплексообразователь с лигандами составляет внутреннюю сферу. Число присоединяемых лигандов зависит от индивидуальных свойств комплексообразователя и самих лигандов. Наивысшее число молекул или ионов, которые комплексообразователь может связать в комплекс, называют *максимальным координационным числом данного комплексообразователя.*

Ион-комплексообразователь с лигандами составляет внутреннюю сферу; в комплексе связи между компонентами ковалентные (неионогенные). Во внешней сфере комплексных со-

единений находятся ионы, ионогенно связанные с комплексным ионом.

Комплексные соединения получаются при взаимодействии более простых по составу веществ:

$2KI + HgI_2 = K_2[HgI_4]$

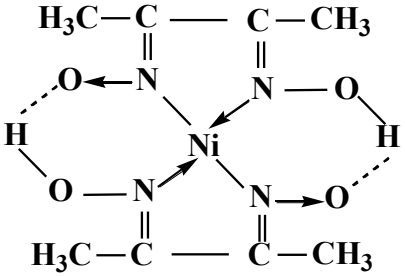
В водных растворах они диссоциируют с образованием положительно или отрицательно заряженного комплексного иона и ионов, образующих внешнюю сферу:

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{-2}$

$K_2[HgI_4] = 2K^+ + [HgI_4]^{2-}$

В некоторых случаях комплекс не имеет заряда и в водных растворах не диссоциирует на ионы. Например, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Такие комплексные соединения называются внутрикомплексными.

Многие органические соединения с ионами металлов образуют внутрикомплексные окрашенные соединения. Примером может служить диметилглиоксимат никеля:



Комплексные ионы имеют свои особенные реакции, отличные от реакций катионов, анионов и нейтральных молекул, входящих в состав комплексов. Например, из комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ серебро не осаждается хлорид ионом (Cl^-) без разрушения комплекса. Комплекс $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ окрашивает раствор в васильково-синий цвет, тогда как ни ион Cu^{2+}, ни NH_3, взятые отдельно, не дают такого окрашивания.

Прочность комплексных ионов характеризуется константой нестойкости комплекса. Чем меньше константа нестойкости комплекса, тем более прочен комплекс.

Для разрушения комплексных ионов пользуются реактивами, ионы которых в водном растворе связывают один из компонен-

тов комплекса в молекулы малодиссоциирующих веществ или в молекулы, образующие осадок. Например:

$Na_3[Co(NO_2)_6] + 3NaOH = Co(OH)_3 + 6NaNO_2$

Двойные соли можно рассматривать как комплексные соединения с неустойчивым комплексным ионом. Например, в концентрированном растворе сульфата железа (II) и аммония $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ обнаружены наряду с простыми ионами также и комплексные ионы $[Fe(SO_4)_2]^{-2}$, для которых константа нестойкости равна 10^{-2}.

Комплексными соединениями являются многие кристаллогидраты, в которых комплексообразователь координационно связан с полярными молекулами воды. Соль $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ можно представить как комплексную соль переменного состава, например: $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ или $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

Комплексные соединения получают теми же путями, что и обычные соли. Их можно получать по реакции вытеснения активным металлом менее активного металла из его соли, взаимодействием оксидов с кислотами, солей с основаниями, солей с солями, оснований с основаниями, кислот с кислотами и т. д.

4.9.8. Основные методы осаждения солей

Выбрав методы получения солей, далее следует определить оптимальные условия их осаждения.

Существуют различные методы осаждения солей: 1) охлаждение и выпаривание растворов; 2) добавление соответствующих анионов и катионов, способствующих осаждению солей; 3) добавление неводных растворителей.

Выделение солей при охлаждении системы или испарении воды. Расчёты показывают, что за счёт охлаждения можно резко понизить растворимость соли. Если взять более концентрированный раствор хлорида, то можно получить кристаллогидраты с меньшим содержанием кристаллизационной воды.

Другими способами выделения солей являются: изотермическое выпаривание, выделение солей методом, основанным на добавлении одноименных ионов. Например, добавляя к соли

свинца нитрата натрия, можно выделить нитрат свинца, понижая его растворимость.

Метод осаждения солей с помощью неводных растворителей часто применяют для увеличения степени осаждения хорошо растворимых солей. Обычно это ацетон и спирты (этиловый, бутиловый, изоамиловый и др.), которые широко используется в методиках получения комплексных соединений.

4.9.10. Методы синтеза средних солей

Синтез сульфатов

Синтез сульфата натрия

Сульфат натрия – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – большие бесцветные призматические кристаллы моноклинной системы. Плотность 1,464 г/см^3. На воздухе быстро выветривается, переходя в безводную соль в виде белого порошка. При температуре 32,4 °С плавится в кристаллизационной воде.

$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$

К 20% раствору серной кислоты прибавляют небольшими порциями сухой карбонат натрия до прекращения выделения углекислого газа. Избыток CO_2 удаляют кипячением. Раствор фильтруют и упаривают до начала кристаллизации. Смесь охлаждают, выпавшие кристаллы быстро промывают 1–2 раза малым количеством ледяной воды и сушат при комнатной температуре.

Если $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ нагреть в фарфоровой чашке до 100 °С, то он обезвоживается и получается белый рыхлый порошок Na_2SO_4.

Синтез сульфата меди

Сульфат меди – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – кристаллы синего цвета, на воздухе несколько выветриваются, при 100 °С начинают терять кристаллизационную воду, при 220 °С образуется безводная сернокислая медь – порошок белого цвета. Жадно притягивает воду, образуя гидраты. При 653–720 °С сульфат меди разлагается на CuO, SO_2 и O_2. Сульфат меди растворим

в воде, в разбавленном этиловом спирте, в концентрированной соляной кислоте.

$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

1. Металлическую медь растворяют в небольшом избытке концентрированной серной кислоты. Для полного окисления меди добавляют 1–2 мл азотной кислоты.

$3Cu + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3CuSO_4 + 2NO + 4H_2O$

Раствор перемешивают, нагревают на небольшом пламени до удаления оксидов азота. Если быстро выделяются кристаллы, то раствор разбавляют водой, нагревают и фильтруют через плотный пористый стеклянный фильтр. Фильтрат переносят в фарфоровую чашку и упаривают до начала кристаллизации. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и вновь перекристаллизовывают при 60 °С. Выпавшие кристаллы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ медленно охлаждают, отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают при 50–60 °С.

2. Технический медный купорос очищают химическим путём, осаждая соединения железа в виде $Fe(OH)_3$ с помощью 20% раствора гидроксида натрия и 3% пероксида водорода кипятят и фильтруют. Фильтрат упаривают до появления плёнки и охлаждают, выпавшие кристаллы дважды перекристаллизовывают.

3. Для приготовления безводного препарата кристаллогидрат сульфата меди нагревают в плоской фарфоровой чашке на песчаной бане при температуре не выше 220 °С. Полученный порошок растирают в горячей ступке и переносят в сухую, плотно закрывающуюся банку.

Синтез сульфата магния

Сульфат магния – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – прозрачные кристаллы, выветриваются на воздухе. Соль хорошо растворима в воде, не растворима в спирте. При дегидратации образуются кристаллогидраты с 6; 2,5; 1; 0,5 молекулами воды. При 238 °С кристаллогидрат сульфата магния полностью обезвоживается. Безводный $MgSO_4$ – белый рыхлый порошок. При 1127 °С разлагается с выделением SO_2, O_2 и образуется оксид магния.

$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$

$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + CO_2 + H_2O$

$Mg(NO_3)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2HNO_3$

В горячую 30% серную кислоту при энергичном перемешивании вносят оксид, карбонат или нитрат магния до прекращения вспенивания жидкости. Отфильтрованная проба не должна давать красного окрашивания с роданидом аммония (примесь Fe^{+3}), если окрашивание появилось, добавляют еще оксида или соли. Раствор фильтруют и фильтрат оставляют кристаллизоваться на холоду. На следующий день выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды и перекристаллизовывают вновь. Выпавшие кристаллы отсасывают высушивают, взвешивают и определяют выход продукта.

Синтез сульфата кальция

Сульфат кальция – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – мелкие игольчатые кристаллы белого цвета. В воде растворим плохо. При нагревании до 150–170 °С дигидрат сульфата кальция переходит в полугидрат $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ белый порошок. При смешивании полугидрата $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ с небольшим количеством воды масса быстро затвердевает, переходя в дигидрат сульфата кальция. При нагревании кристаллогидрата выше 200 °С получается безводный $CaSO_4$ – белый порошок.

$(NH_4)_2SO_4 + CaCl_2 = CaSO_4 + 2NH_4Cl$

В отфильтрованный теплый водный раствор 20% сульфата аммония приливают раствор 25% хлорида кальция. После отстаивания осадка его промывают водой декантацией 5–6 раз, отсасывают на воронке Бюхнера и промывают до полного отсутствия NH_4^+ (проба с реактивом Несслера). Затем препарат промывают спиртом и высушивают при 60–70 °С.

Синтез сульфата кальция можно провести из 20% раствора хлорида кальция действием 20% раствора серной кислоты при тех же условиях обработки осадка.

$H_2SO_4 + CaCl_2 = CaSO_4 + 2HCl$

Для получения безводного $CaSO_4$ навеску дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ нагревают выше 500 °С до постоянной массы. По-

лугидрат $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ получают нагреванием $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до 150–170 °С.

Синтез сульфата цинка

Сульфат цинка – $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – бесцветные ромбические кристаллы, в сухом воздухе постепенно выветриваются. При 39 °С кристаллогидрат плавится в воде. При 250–270 °С полностью обезвоживается. Сульфат цинка хорошо растворим в воде, нерастворим в спирте.

В фарфоровую чашку наливают 20% раствора серной кислоты и постепенно вносят цинк, который берут в избытке. В конце реакции смесь нагревают. Небольшое количество цинка должно остаться нерастворённым. К раствору прибавляют 1–2 мл 30% пероксида водорода для окисления примеси железа и 1–1,5 г. карбоната или оксида цинка. Смесь тщательно перемешивают и дают отстояться. Железо осаждается в виде $Fe(OH)_3$. Проверяют пробу раствора на ион Fe^{+3} роданидом аммония, проба должна быть бесцветна. Раствор отфильтровывают от нерастворившегося цинка и примесей, подкисляют серной кислотой и упаривают на водяной бане при 30 °С до начала кристаллизации. Выпавшие после охлаждения кристаллы сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ отфильтровывают, промывают разбавленным спиртом и высушивают при комнатной температуре.

$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$

Синтез сульфата кадмия

Сульфат кадмия – $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ – большие бесцветные кристаллы моноклинной системы. Хорошо растворим в воде, нерастворим в этиловом спирте. Устойчив на воздухе. Обезвоживается при слабом прокаливании. При 100 °С реактив теряет только одну молекулу воды, остальную воду теряет при слабом калении. Плотность безводной соли 4,7 г/см^3. Температура плавления 1000 °С.

1. Сульфат кадмия можно синтезировать, растворяя металлический кадмий в смеси 20% серной и азотной кислот с последующим удалением азотной кислоты выпариванием:

$3Cd + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3CdSO_4 + 4H_2O + 2NO$

В 20% раствор серной кислоты вносят металлический кадмий и по каплям приливают 3 мл азотной кислоты. Смесь нагревают до 70 °С до прекращения растворения металла. При этом раствор должен показывать нейтральную реакцию. Часть кадмия должна остаться нерастворённой. Затем к раствору добавляют 0,5–1 г карбоната кадмия для осаждения примеси Fe^{+3}, смесь нагревают ещё 5–10 мин и фильтруют. Фильтрат слабо подкисляют серной кислотой, выпаривают под тягой досуха. Сухие кристаллы растирают в ступке и прокаливают для удаления следов азотной кислоты. Затем охлаждают и добавляют воды и 4 мл этилового спирта. Смесь тщательно перемешивают, кристаллы $CdSO_4 \cdot {}^{8}/_{3}H_2O$ на воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат при 30–50 °С.

2. Сульфат кадмия можно синтезировать при взаимодействии металлического кадмия с сульфатом меди:

$Cd + CuSO_4 = CdSO_4 + Cu$

В горячий раствор сульфата меди подвешивают на медной проволоке пластинку металлического кадмия и выдерживают раствор при температуре 80–90 °С около 2 суток до полного исчезновения голубой окраски раствора. Раствор изредка перемешивают, счищают выделившуюся медь с кадмиевой пластинки и добавляют воду. Когда раствор приобретёт заметную бурую окраску (от примеси Fe^{+3} в виде $Fe(OH)_3$), примесь отфильтровывают. В фильтрат добавляют 1 мл 30% H_2O_2 и нагревают до выпадения $Fe(OH)_3$. Затем в смесь вносят 1 г активированного угля и через несколько минут фильтруют. Раствор нагревают до 80–90 °С с небольшим количеством стружек металлического кадмия и снова фильтруют. Фильтрат упаривают до кашицеобразного состояния, затем охлаждают, кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают малым количеством ледяной воды.

Синтез сульфата алюминия

Сульфат алюминия – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – белые чешуйки или иглы, плотность 1,69 г/см^3, хорошо растворим в воде, нерастворим в спирте. При нагревании соль сильно вспучивается, превращаясь в губчатую массу. При красном калении разлагается с образованием Al_2O_3 и SO_3.

В фарфоровую чашку наливают 16% раствора серной кислоты, нагревают до кипения и малыми количествами вносят свежеприготовленный гидроксид алюминия до полного связывания серной кислоты. Реакция протекает с сильным разогреванием. Полученную смесь фильтруют, фильтрат подкисляют серной кислотой, упаривают и охлаждают до 10 °С. При этом выпадает кристаллогидрат $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 12\ H_2O = Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе. Соль хранят в склянке с притёртой пробкой.

Синтез сульфата марганца

Сульфат марганца – $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ – светло-розовый кристаллический порошок. Соль растворима в воде и нерастворима в спирте. При 54 °С плавится в кристаллизационной воде. Безводный $MnSO_4$ белая рассыпчатая масса.

$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2$

$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$

$2FeSO_4 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 2H_2O$

$3MnCO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 3MnSO_4 + Fe(OH)_3 + 3CO_2$

В фарфоровую чашку помещают 15 г порошкообразного пиролюзита, приливают 30 мл воды и 20 мл азотной кислоты плотностью 1,35–1,40 г/см^3. Смесь перемешивают в течение 30 мин. После отстаивания жидкость сливают, осадок промывают водой декантацией, затем на воронке Бюхнера горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на Mn^{+2}(можно окислением до MnO_4^-. Промытый осадок MnO_2 сушат при 100–200 °С.

В фарфоровый стакан с механической мешалкой вносят 5 г очищенного MnO_2 и приливают 20 мл воды. Через полученную смесь пропускают (под тягой) сернистый ангидрид до перехода чёрного цвета осадка в светло-серый. Продолжая перемешивать, добавляют ещё 1–2 г MnO_2 до появления неисчезающей чёрной окраски. Смесь перемешивают 30 мин до исчезновения запаха SO_2. Затем фильтруют, подкисляя фильтрат 10% серной кислотой

и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток прокаливают 3 часа при 450 °С до прекращения выделения SO_2. Безводный осадок $MnSO_4$ получается белым с лиловым оттенком.

Для получения кристаллогидрата осадок растворяют в 30 мл воды подкисленной 10% раствором серной кислоты, нагревают до 60 °С и насыщают сероводородом до приобретения жидкостью устойчивого запаха сероводорода. Раствор фильтруют, упаривают до выпадения кристаллов и охлаждают до комнатной температуры. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 3 раза холодной водой. Рекомендуется перекристаллизацию провести 2–3 раза.

2. Сульфат марганца можно получить из ферромарганца. В фарфоровую чашку помещают 5 г сплава ферромарганца, приливают 15 мл воды и осторожно под тягой приливают 5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают и добавляют 10мл воды. По окончании реакции к смеси прибавляют ещё 40 мл воды и оставляют стоять на сутки. Затем смесь фильтруют. К фильтрату добавляют 1–2 г MnO_2 и нагревают до 50 °С, тщательно перемешивая. При этом Fe^{+2} окисляется до Fe^{+3}. Проба не должна давать синего осадка с красной кровяной солью. Для удаления Fe^{+3} $^1/_5$ часть раствора нагревают до 60 °С и добавляют 16% раствора соды. Осадку дают отстояться и проверяют полноту осаждения иона Fe^{+3} (проба с роданидом аммония не должна давать вишнево-красного окрашивания). В случае появления окраски добавляют ещё небольшое количество раствора соды. Осадок промывают декантацией до удаления сульфат ионов, затем приливают 10 мл воды, размешивают и небольшими порциями прибавляют остальной раствор сульфатов. При этом осаждается $Fe(OH)_3$. Осадку дают отстояться, раствор фильтруют, подкисляют серной кислотой и упаривают на водяной бане при 60 °С до появления тонкой пленки кристаллов на поверхности. Раствор охлаждают в охладительной смеси. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают ледяной водой, подсушивают при комнатной температуре и помещают в банку с притертой пробкой.

Синтез сульфата железа (II)

Сульфат железа – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (железный купорос) – кристаллическое вещество голубовато-зеленоватого цвета. Соль растворима воде и глицерине, нерастворима в спирте, при 64 °С белеет, при температуре выше 250 °С разлагается, выделяя SO_3.

1. Железные опилки растворяют в 20% серной кислоте.

$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$

Железа берут немного больше рассчитанного количества. Смесь умеренно нагревают (не выше 50 °С) до прекращения взаимодействия железа с кислотой. Затем раствор быстро отфильтровывают, подкисляют разбавленной серной кислотой до кислой реакции и насыщают сероводородом. Колбу плотно закрывают и оставляют стоять. Через 1–2 дня выпадает осадок: С, CuS, SnS, Al_2S_3 и др. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают наполовину, осторожно пропуская CO_2 (упаривание проводят в перегонной колбе). После упаривания раствор выливают в фарфоровую чащку и охлаждают. Кристаллы быстро отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды, затем спиртом и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Хранят соль в плотно закрытой тёмной склянке.

2. Сульфат железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ высокой чистоты получают очисткой технического сульфата железа. Для этого технический сульфат железа растворяют в воде, подкисляют раствор серной кислотой и оставляют на несколько дней без доступа воздуха, добавив в раствор кусочки железа или FeS (для осаждения меди и восстановления Fe^{+3} в Fe^{+2}). Затем жидкость насыщают (под тягой) сероводородом для освобождения от мышьяка, олова и др. и снова оставляют на несколько дней, после чего раствор нагревают и фильтруют. К фильтрату добавляют немного металлического железа, упаривают на водяной бане, снова фильтруют и оставляют на сутки кристаллизоваться при температуре не выше 18 °С или осадок промывая спиртом осаждают, сушат на фильтровальной бумаге при комнатной температуре до исчезновения запаха спирта.

Подобным образом можно вести синтез сульфата кобальта и сульфата никеля.

Синтез сульфата железа **(III)**

Сульфат железа – $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ – кристаллическое вещество. Безводная соль $Fe_2(SO_4)_3$ – белый или желтоватый кристаллический порошок, на воздухе расплывается в коричневую жидкость. Сульфат железа (III) растворим в воде, спирте, нерастворим в концентрированной серной кислоте. Водный раствор вследствие гидролиза окрашен в красно-бурый цвет, добавление серной кислоты подавляет гидролиз и раствор становится почти бесцветным. При кипячении водного раствора осаждаются основные соли железа.

1. В 15 мл воды растворяют 10 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. К полученному раствору небольшими порциями прибавляют 2,5 мл концентрированной серной кислоты (для подавления гидролиза). Раствор нагревают примерно до 90 °С и постепенно прибавляют азотную кислоту. Количество азотной кислоты, необходимое для окисления иона Fe^{+2} в ион Fe^{+3} рассчитывают по уравнению и берут в избытке:

$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$

или $2FeSO_4 + 2HNO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2NO_2 + 2H_2O$

Раствор кипятят. Полноту окисления иона Fe^{+2} в ион Fe^{+3} проверяют в отдельной пробе действием раствором красной кровяной соли (не должно быть синего осадка). Раствор отфильтровывают, добавляют 1 мл серной кислоты и осторожно на небольшом пламени упаривают примерно на половину первоначального объёма. Для «затравки» опускают в раствор кристаллик сульфата железа (III). Образующиеся при охлаждении кристаллы отсасывают и высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

2. Сульфат железа (III) можно получить, растворяя свежеприготовленный гидроксид железа (III) в серной кислоте. Для этого в горячей воде растворяют нитрат железа (III) и приливают раствора аммиака плотность 0,91 г/см^3. Осадок $Fe(OH)_3$ быстро промывают декантацией горячей водой до полного отсутствия нитрат-ионов (проба с дифениламином). Влажный осадок гидроксида железа (III) переносят в фарфоровую чашку, добавляют концентрированной серной кислоты и нагревают перемешивая раствор до почти полного растворения осадка. Раствор

фильтруют, добавляют к фильтрату каплю серной кислоты и упаривают до консистенции густого сиропа. В раствор вносят «затравку» (кристаллик $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$) и оставляют на сутки для кристаллизации. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на стеклянной пластинке при 50–60 °С.

Синтез тиосульфата натрия

Тиосульфат натрия – $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ – прозрачные кристаллы моноклинной системы. Плотность 1,715 г/см^3. Устойчив на воздухе. Хорошо растворим в воде, нерастворим в спирте. При 56 °С плавится в кристаллизационной воде, при 100 °С обезвоживается. При прокаливании распадается на Na_2S_5 и Na_2SO_4.

$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$

В колбе с обратным холодильником (рис. 48) кипятят 20% раствор сульфита натрия с тонкоистёртой в порошок серой (серу предварительно смачивают спиртом, так как она водой не смачивается). Смесь кипятят до тех пор, пока большая часть серы не растворится:

$Na_2SO_3 + S + 5H_2O = Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

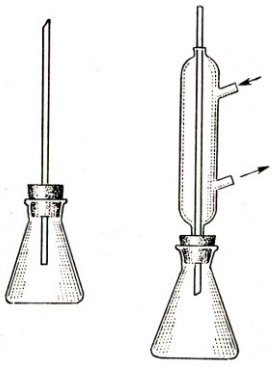


Рис. 48. Прибор для получения тиосульфата натрия

Оставшуюся серу отфильтровывают, раствор упаривают при 40–50 °С до начала кристаллизации и охлаждают. Кристаллы отсасывают и высушивают при комнатной температуре. Если препарат получился недостаточно чистый, его перекристаллизовывают. Горячий раствор фильтруют, охлаждают на бане со снегом. Выпавшую соль отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Можно отмывать соль спиртом. Хранят соль в хорошо закрытой склянке.

2. Для получения очень чистого тиосульфата натрия очищенную после перекристаллизации соль тиосульфата натрия

растирают с этиловым спиртом, выливают массу на фильтр и дав стечь спирту, промывают соль абсолютным этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Препарат оставляют на сутки, покрыв фильтровальной бумагой, после чего ссыпают в сухую склянку. Получается очень чистый и стойкий препарат тиосульфата натрия.

Синтез нитратов

Синтез нитрата меди

Нитрат меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ – темно-синие кристаллы ромбической системы. Во влажном воздухе расплываются. Соль хорошо растворима в воде, спирте и в растворе аммиака с образованием интенсивно-синего раствора. При нагревании разлагается, давая сначала основную соль, а затем CuO.

$2Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O = 2CuO + 4NO_2 + O_2 + 3H_2O$

Бумага, пропитанная спиртовым раствором $Cu(NO_3)_2$, при высушивании самовоспламеняется.

В фарфоровую чашку наливают 20 мл раствора HNO_3 (плотностью 1,2 г/см^3) и небольшими порциями вносят медные стружки массой 3 г (работа под тягой). По окончании бурной реакции раствор нагревают на песчаной бане при 60 °С до прекращения выделения бурых паров оксида азота. Затем приливают воды, перемешивают, фильтруют и упаривают при 60–70 °С до появления кристаллов. Раствор охлаждают, кристаллы быстро отсасывают на воронке Бюхнера, слегка промывают их очень небольшими порциями холодной воды и быстро переносят в банку с притёртой пробкой.

Маточный раствор даёт ещё значительное количество препарата.

$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ $\quad (NO + O_2 = NO_2)$

Синтез нитрата магния

Нитрат магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – бесцветные кристаллы моноклинной системы, плотность 1,464 г/см^3. Соль хорошо растворима в воде и этиловом спирте. При нагревании кристаллогидрат легко обезвоживается.

К раствору азотной кислоты плотностью 1,40 г/см^3 прибавляют небольшими порциями оксид магния. Количество его рассчитывают по уравнению и берут с избытком. Для удаления примеси металлов сероводородной группы к реакционной смеси прибавляют 2–3 мл сероводородной воды для осаждения сульфидов тяжёлых металлов. Смесь нагревают и отфильтровывают. Фильтрат подкисляют азотной кислотой и упаривают до образования кристаллической пленки. Выпавшие при охлаждении кристаллы $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера. Для очистки соль ещё несколько раз перекристаллизовывают, растворяя её в воде при 50–60 °С. Раствор фильтруют, вновь упаривают. При охлаждении выпадают кристаллы $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, их отсасывают и сушат при комнатной температуре.

Синтез нитрата кальция

Нитрат кальция $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – бесцветные прозрачные кристаллы в форме призм, расплывающиеся на воздухе. При температуре выше 44 °С кристаллогидрат плавится в кристаллизационной воде. Безводная соль Са $(NO_3)_2$ – белый порошок, получается при нагревании кристаллогидрата до 200 °С. Соль хорошо растворяется в воде.

1. Кристаллический нитрат кальция можно получить разложением азотнокислого аммония гидроксидом кальция:

$$2NH_4NO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

В фарфоровую чашку наливают 20 мл раствора NH_4NO_3 и вносят (под тягой) порциями порошок $Ca(OH)_2$, полученный гашением СаО в горячей воде. Смесь нагревают на водяной бане, перемешивая и пополняя испарившуюся воду. Затем смесь фильтруют, промывая осадок водой. В фильтрат добавляют по каплям азотную кислоту плотностью 1,40 г/см^3 до слабокислой реакции на лакмус, нагревают и фильтруют. Фильтрат упаривают, отфильтровывают горячим от образующегося осадка $CaSO_4$ и снова упаривают, затем добавляют «затравку» (кристаллик $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) и охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и без сушки переносят в банку с притертой пробкой.

2. Кристаллогидрат нитрата кальция можно получить растворением карбоната кальция в азотной кислоте. В 20% раствор азотной кислоты малыми порциями вносят технический карбонат кальция (мел, мрамор, известняк) до прекращения выделения углекислого газа. Для удаления технических примесей к раствору добавляют гидроксида кальция и несколько капель пероксида водорода. Смесь нагревают, осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют азотной кислотой и упаривают при температуре не выше 100 °С. Если образуется муть или осадок, раствор вновь фильтруют и охлаждают, опустив «затравку» (кристаллик $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$). Образовавшиеся кристаллы отсасывают, сушат между листами фильтровальной бумаги и хранят в хорошо закрытой склянке.

Синтез нитрата калия

Нитрат калия KNO_3 – бесцветные прозрачные кристаллы. Реактив устойчив на воздухе. Хорошо растворим в воде и разбавленном этиловом спирте, почти нерастворим в абсолютном спирте. При 324 °С плавится в подвижную жидкость, которая при дальнейшем нагревании разлагается на O_2 и KNO_2.

Чистый препарат получают перекристаллизацией технической калиевой селитры. Растворяют селитру в горячей воде, раствор фильтруют через складчатый фильтр и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре.

Для удаления примеси Fe^{+3} к раствору перед фильтрованием добавляют 0,1 г K_2CO_3, кипятят и фильтруют. Примесь KNO_2 удаляют добавлением азотной кислоты с последующим прибавлением по каплям раствора KNO_2 до появления исчезающей красной окраски. Затем добавляют 2–3 капли щавелевой кислоты и K_2CO_3 для осаждения Mn^{+2} до слабощелочной реакции. Осадок $MnCO_3$ отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют HNO_3 до нейтральной реакции и упаривают до образования кристаллической плёнки. Выпавшие кристаллы отсасывают, сушат при комнатной температуре.

Синтез нитрата бария

Нитрат бария $Ba(NO_3)_2$ – прозрачные и матовые кристаллы в форме октаэдра, растрескивающиеся на воздухе. Соль немного гигроскопична, растворима в воде, нерастворима в спирте. Выше 375 °С соль начинает разлагаться.

1. К 16% раствору азотной кислоты прибавить рассчитанное количество карбоната бария до полного прекращения выделения CO_2. Затем прибавляют избыток 2–3 г карбоната бария и для осаждения примесей прибавляют 3–4 мл насыщенного раствора гидроксида бария.

$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

Раствор кипятят 10–15 мин, отфильтровывают. К фильтрату добавляют 16% азотной кислоты до слабокислой реакции и охлаждают его льдом или снегом. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды. Рассчитывают выход в процентах.

2. Чистый препарат соли $Ba(NO_3)_2$ можно получить тщательной очисткой технического препарата. Растворяют нагреванием в воде $Ba(NO_3)_2$, добавляют 1 г активированного угля, кипятят, фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы $Ba(NO_3)_2$ отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 100 °С.

Синтез нитрата цинка

Нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – бесцветные призматические кристаллы, гексагональной системы. Соль хорошо растворима в воде, растворяется в спирте. При 36,4 ^{0}С соль плавится в кристаллизационной воде.

1. В фарфоровую чашку наливают 20 мл раствора азотной кислоты плотностью 1,2 г/см^3, нагревают до 50 °С и малыми порциями вносят цинк (рассчитывают количество по уравнению), но берут в избытке (работа под тягой):

$3Zn + 8HNO_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

или $4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$

По окончании реакции смеси дают отстояться, фильтруют и упаривают до половины первоначального объёма. Концентрированный раствор нитрата цинка охлаждают до 5–10 °С, часто перемешивая. Выпавшие кристаллы $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ отсасывают

на воронке Бюхнера, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сразу же переносят в склянку с притертой пробкой. Из маточного раствора можно получить ещё некоторое количество кристаллов, но они будут менее чистые.

2. Получение соли более высокой чистоты проводят также получением нитрата цинка из металла и азотной кислоты. Раствор нагревают на водяной бане 2–3 часа при этом выделяется основная соль цинка и гидроксид железа (III). Нерастворившийся цинк удаляют и раствор нагревают ещё 50 мин до полного осаждения Fe^{+3}. Затем раствор фильтруют, фильтрат подкисляют азотной кислотой и упаривают при 80–90 °С. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают спиртовым раствором.

Синтез нитрата алюминия

Нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – кристаллы ромбической или моноклинной системы, хорошо растворимые в воде и спирте. Во влажном воздухе кристаллы расплываются. При 70 °С плавятся с образованием $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. При 150 °С начинается разложение соли с выделением NO_2.

1. Соль получают действием азотной кислоты на гидроксид алюминия:

$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O$$

В фарфоровую чашку помещают влажный свежеосаждённый гидроксид алюминия и небольшими порциями приливают раствора азотной кислоты плотностью 1,34 г/см^3. Раствор некоторое время кипятят, затем отфильтровывают. Фильтрат подкисляют азотной кислотой и упаривают. При охлаждении выпадают кристаллы, их отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат в течение суток в эксикаторе над сухим гидроксидом натрия. Нитрат алюминия хранят в банке с притертой пробкой.

2. Нитрат алюминия можно получить сливая горячие растворы сульфата алюминия с нитратом бария. Образующийся осадок сульфата бария отфильтровывают (фильтрат проверяют на присутствие сульфата раствором хлорида бария). Фильтрат подкисляют азотной кислотой и упаривают. При охлаждении выпадают

кристаллы, их отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат в течение суток в эксикаторе над сухим гидроксидом натрия.

Синтез нитрата свинца

Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ – бесцветные или белые кристаллы кубической формы. Соль хорошо растворима в воде, нерастворима в спирте. Устойчива на воздухе. При нагревании выше 200 °С разлагается*:*

$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$

1. В растворе азотной кислоты плотностью 1,4 г/см^3 растворяют металлический свинец, количество которого определяют по уравнению:

$Pb + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

Смесь осторожно нагревают. После окончания реакции прозрачный раствор охлаждают, при этом выпадают мелкие кристаллы $Pb(NO_3)_2$. Осадок промывают 1–2 раза концентрированной азотной кислотой, отсасывают на стеклянном фильтре и высушивают в сушильном шкафу при 110–120 °С. Если получаются недостаточно чистые кристаллы, их перекристаллизовывают, растворяя нитрат свинца в горячей воде. При медленной кристаллизации нитрата свинца из разбавленных растворов получаются бесцветные прозрачные кристаллы.

2. Нитрат свинца более чистый готовят, растворяя в горячей воде соль, полученную из свинца с азотной кислотой. Полученный горячий раствор фильтруют. В фильтрат добавляют 2 мл азотной кислоты плотностью 1,4 г/см^3 и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат**.**

Кроме того, нитрат свинца можно синтезировать из карбоната или оксида свинца с разбавленной азотной кислотой.

Синтез нитрата хрома

Нитрат хрома $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – фиолетовые кристаллы. Соль хорошо растворима в воде и в спирте. При 39,6 °С плавится в кристаллизационной воде. При температуре 125,5 °С разлагается.

1. Соль получают растворением гидроксида в азотной кислоте:

$Cr(OH)_3 + 3HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + 3H_2O$

Получают свежеосаждённый $Cr(OH)_3$ и растворяют его в растворе азотной кислоты плотностью 1,35 г/см^3. Полученный раствор фильтруют, проверяют плотность. Если плотность менее 1,3–1,4 г/см^3, то раствор упаривают на водяной бане при 50–60 °С. После упаривания, добавляют 10 мл азотной кислоты и ставят на кристаллизацию ниже 0 °С. Для лучшей кристаллизации вносят «затравку» – кристаллик $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при комнатной температуре и помещают в банку с притёртой пробкой. Рассчитывают выход продукта.

2. Нитрат хрома можно получить из оксида хрома Cr_2O_3, растворяя его в азотной кислоте плотностью 1,3–1,4 г/см^3. В смесь добавляют сахар или крахмал до появления устойчивой буровато-жёлтой окраски оксидов азота. Раствор охлаждают, приливают небольшое количество азотной кислоты и оставляют на сутки для кристаллизации. Выпавшие кристаллы $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре не выше 36 °С.

Синтез нитрата марганца

Нитрат марганца $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – розоватые игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде и спирте при 160–200 °С. Соль разлагается с образованием MnO_2 и NO_2. На воздухе соль устойчива.

В стакан с раствором азотной кислоты плотностью 1,2 г/см^3 вносят малыми порциями карбонат марганца. Последняя порция карбоната марганца должна остаться нерастворённой. Смесь нагревают. Примеси и остаток карбоната марганца отфильтровывают. Фильтрат нагревают на водяной бане до 60–70 °С, предварительно подкислив его азотной кислотой до слабокислой реакции. Выпаривание ведут до тех пор, пока проба жидкости при охлаждении не будет кристаллизоваться. Выпадающие при охлаждении кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают при 40–45 °С. Получен-

ный нитрат марганца взвешивают, рассчитывают выход в процентах. Соль хранят в склянке с притертой пробкой.

***Синтез нитрата железа* (III)**

Нитрат железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – светло-фиолетовые кристаллы, гигроскопичен, расплывается во влажном воздухе. При 47,2 °С плавится в кристаллизационной воде. Хорошо растворяется в воде.

В растворе азотной кислоты плотностью 1,31–1,34 г/см^3 растворяют железные стружки. Азотную кислоту берут в избытке.

$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$

Полученный раствор фильтруют в фарфоровую чашку, упаривают на водяной бане и ставят в эксикатор над серной кислотой для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством ледяной воды, подкисленной азотной кислотой и сушат в эксикаторе над твердым гидроксидом натрия.

Из раствора данную соль можно выделить в виде кристаллов концентрированной азотной кислотой, в которой нитрат железа $Fe(NO_3)_3$ плохо растворим. Хранят соль в плотно закрытой склянке.

Синтез нитрата кобальта

Нитрат кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – кристаллы красного цвета. Во влажном воздухе расплываются. При 55 °С плавится в кристаллизационной воде. При более высокой температуре теряет кристаллизационную воду. Растворим в воде и спирте.

К 10 г гидроксида или карбоната кобальта приливать малыми порциями до полного их растворения азотную кислоту плотностью 1,2 г/см^3. Часть ионов Co^{+2} может окислиться азотной кислотой до Co^{+3}.

Для восстановления ионов Co^{+3} добавляют 1–2 мл 3% H_2O_2

$2Co(NO_3)_3 + 2H_2O_2 = 2Co(NO_3)_2 + O_2 + 2HNO_3$

Раствор фильтруют, упаривают до образования плёнки. Выпадающие при охлаждении кристаллы $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ отсасы-

вают и переносят в плотно закрытую склянку. Из маточного раствора можно получить ещё некоторое количество кристаллов.

Синтез нитрата никеля

Нитрат никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – кристаллы изумрудно-зелёного цвета. Во влажном воздухе расплываются. В сухом воздухе выветриваются. При 56,7 °С плавится в кристаллизационной воде. При более высокой температуре теряет кристаллизационную воду. Растворим в воде и спирте.

Карбонат никеля растворяют в воде, прибавляя к смеси небольшими порциями азотную кислоту плотностью 1,2 г/см^3 в избытке. Раствор фильтруют, упаривают до появления кристаллической плёнки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают и хранят в плотно закрывающейся склянке.

Синтез нитрата висмута

Нитрат висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ – бесцветные кристаллы. При температуре 75,5 °С кристаллогидрат плавится в кристаллизационной воде, при 150 °С полностью обезвоживается, при 200 °С соль разлагается с образованием NO_2. Раствор нитрата висмута готовят, добавляя HNO_3 для устранения продуктов гидролиза.

В нагретый раствор азотной кислоты постепенно вносят гранулированный висмут. По окончании реакции раствор фильтруют и упаривают при 60 °С на водяной бане до появления кристаллов, а затем охлаждают:

$Bi + 6HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$

Выпавшие кристаллы отсасывают, один раз промывают ледяной водой, подкисленной азотной кислотой и высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Синтез безводных нитратов:

1. Вытеснение серебра из раствора нитрата серебра различными металлами в ацетоне, фенилцианиде или жидком аммиаке приводит к образованию неустойчивых сольватов, легко теряющих растворитель при нагревании в вакууме.

2. Взаимодействие оксидов некоторых металлов с расплавленным нитратом аммония. Например, оксид лантана (La_2O_3) реагирует с расплавленным нитратом аммония при 170 °С. После удаления путем отгонки избытка нитрата аммония остается безводный нитрат лантана.

3. Реакции с использованием тетраоксида азота. Чистый тетраоксид азота получают термическим разложением нитрата свинца. В обычных условиях это жидкое вещество, tпл. = –11,2 °С, tкип. = +21,15 °С. Реакции всегда проводят при комнатной температуре. Жидкий тетраоксид азота диссоциирует на ионы: $N_2O_4 = NO^+ + NO_3^-$ то есть нитрат-ион в данном случае играет ту же роль, что и OH^- в воде. Степень диссоциации в чистом тетраоксиде невелика, однако диссоциацию можно увеличить введением полярных разбавителей.

В качестве исходных веществ берут металлы, безводные галогениды, оксиды, карбонилы металлов.

4. Дегидратация кристаллогидратов нитратов в 100% азотной кислоте с непрерывным добавлением N_2O_5. Необходимость введения пентоксида азота в азотную кислоту связана в связи с диссоциацией азотной кислоты по схеме:

$2HNO_3 = NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$

Появление воды (особенно усиливающееся по мере смещения равновесия за счет взаимодействия металла с NO_3^- – ионом) и препятствует образованию безводных нитратов металлов. Пентоксид азота также способен диссоциировать: $N_2O_5 = NO_2^+ + NO_3^-$ из-за него смещается равновесие в сторону образования HNO_3, N_2O_5 – уменьшает содержание воды в системе.

5. Взаимодействие нитратов галогенов с соединениями металлов может быть весьма полезным при получении безводных нитратов с низкими температурами разложения нитратов.

Нитрат хлора, необходимый для проведения синтеза, можно получить либо совместной конденсацией монооксида хлора и пентоксида азота при охлаждении жидким воздухом: $Cl_2O + N_2O_5 \rightarrow 2ClNO_3$ взаимодействием монооксида хлора с тетроксидом азота:

$2Cl_2O + N_2O_4 \rightarrow 2ClNO_3 + Cl_2$

Вследствие низкой температуры плавления нитрата хлора (tпл. = –107 °С) реакции с участием нитрата хлора можно проводить при очень низких температурах (например, в твёрдом CO_2 при t = –80 °С). Хлор получившийся по реакции и избыток нитрата хлора удаляют в вакууме при той же температуре:

$TiCl_4 + 4ClNO_3 \rightarrow 4Cl_2 + Ti(NO_3)_4$

Таким образом можно синтезировать нитраты бора $B(NO_3)_2$ ($t_{разл.}$ = –78 °С), алюминия $Al(NO_3)_3$ ($t_{разл.}$ = –7 °С), олова (IV) $Sn(NO_3)_4$ $t_{разл.}$ = –60 °С.

Синтез карбонатов

Синтез карбоната бария

Карбонат бария $BaCO_3$ – микроскопические кристаллы белого цвета, тугоплавкие. Соль устойчива на воздухе. При температуре около 1100 °С разлагается с образованием BaO и CO_2. Плохо растворима в воде, растворяется в кислотах, хлориде и нитрате аммония.

Приготовить насыщенный раствор нитрата бария, разбавить его водой (1:1), профильтровать и добавлять в небольшом избытке карбоната аммония. Выпавший мелкий осадок карбоната бария промывают водой декантацией, отмывая от нитрат-ионов (проба с дифениламином). Осадок отсасывают, на фильтре промывают ещё 1–2 раза горячей водой и высушивают при 120–150 °С. Взвешивают и рассчитывают выход продукта.

Полученный карбонат бария используют для получения других солей.

Синтез карбоната стронция

Карбонат стронция $SrCO_3$ – белый мелкокристаллический порошок, Соль устойчива на воздухе. Плохо растворима в воде, но растворяется в воде насыщенной углекислым газом, вследствие образования гидрокарбоната стронция:

$SrCO_3 + CO_2 + H_2O = Sr(HCO_3)_2$

Приготовить насыщенный раствор гидроксида стронция, профильтровать и насытить его CO_2. Выпавший мелкий осадок карбоната стронция при избытке CO_2 осадок растворяется, по-

этому смесь нагревают почти до кипения для разложения гидрокарбоната стронция.

$Sr(HCO_3)_2 = SrCO_3 + CO_2 + H_2O$

Осадок отсасывают, на фильтре промывают ещё 1–2 раза горячей водой и высушивают при 100 °С. Взвешивают и рассчитывают выход продукта. $SrCO_3$ можно получить и при взаимодействии растворимых солей стронция в растворе с карбонатом аммония.

Синтез карбоната кадмия

Карбонат кадмия $CdCO_3$ – белый порошок, соль устойчива на воздухе. Нерастворим в воде. При температуре около 500 °С разлагается.

$CdCO_3 = CO_2 + CdO$

20% раствор Na_2CO_3 нагревают до кипения и приливают к нему тонкой струей нагретый 20% раствор сульфата кадмия. Выпадает мелкодисперсный белый осадок. Осадок отсасывают, на фильтре промывают горячей водой и высушивают в сушильном шкафу при 60–70 °С. Взвешивают и рассчитывают выход продукта.

Синтез карбоната марганца

Карбонат марганца $MnCO_3$ – белый пушистый порошок, соль устойчива на воздухе. Почти нерастворимый в воде. Влажная соль окисляется и буреет, вследствие образования соединения марганца (IV). При кипячении с водой гидролизуется, образуя основные соли.

10% раствор $Mn(NO_3)_2$ нагревают до кипения и приливают к нему тонкой струей нагретый 10% раствор $NaHCO_3$. Смесь перемешивают и насыщают CO_2 из аппарата Киппа.

$Mn(NO_3)_2 + 2NaHCO_3 = MnCO_3 + 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O$

Сосуд с реакционной смесью закрывают и дают отстояться. Осадок промывают водой, насыщенной CO_2 до полного удаления нитрат ионов (проба с дифениламином). Кристаллы отсасывают на фильтре, высушивают в сушильном шкафу при 70–80 °С. Взвешивают и рассчитывают выход продукта.

Синтез карбоната кобальта

Карбонат кобальта $CoCO_3$ – свежеосаждённый карбонат кобальта красновото-розовый порошок, соль устойчива на воздухе, почти нерастворима в воде.

Готовят раствор соли кобальта (хлорида или нитрата), растворяя 5–10 г. соли в 15–20 мл воды. Раствор нагревают до 40–50 °С и приливают к нему тонкой струей нагретый 20% раствор Na_2CO_3 до полноты осаждения ионов Co^{+2}. Образовавшийся осадок отмывают декантацией горячей водой для удаления хлорид или нитрат ионов и высушивают при 50–60 °С. Спекшийся осадок растирают в ступке в порошок.

Полученный продукт содержит основную углекислую соль. Поэтому используя нитрат кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ осаждают осадок карбоната кобальта в плотно закупоренной склянке во избежание улетучивания CO_2 или пропускают CO_2 из аппарата Киппа. Осадок отсасывают, на фильтре промывают водой до нейтральной реакции и высушивают в сушильном шкафу при 40 °С. Взвешивают и рассчитывают выход продукта.

$$Co(NO_3)_2 + 2NaHCO_3 = CoCO_3 + 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O$$

Синтез основного карбоната меди

Основной карбонат меди $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ – светло-зелёный мелкозернистый аморфный порошок, соль устойчива на воздухе, при 200 °С разлагается на CuO, CO_2 и воду. В воде и спирте соль нерастворима, растворяется в кислотах, солях аммония.

В фарфоровой ступке смешивают 10 г тонкоистёртой соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с гидрокарбонатом натрия (количество рассчитывают по уравнению и берут немного с избытком). В стакане нагревают до кипения 100 мл воды. Смесь вносят небольшими порциями в кипящую воду, быстро перемешивая. При этом наблюдается вспенивание. Содержимое стакана кипятят 15–20 мин для удаления из раствора CO_2. В результате образуются основные соли переменного состава. При многочасовом стоянии под раствором осадок постепенно превращается в соль состава $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$:

$2CuSO_4 + 4NaHCO_3 = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 + H_2O$

Осадку дают отстояться, промывают горячей водой, отмывая сульфат ионы, а затем промывают спиртом. Основную соль отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре, а затем сушат в сушильном шкафу при 80–90 °С. Взвешивают и рассчитывают выход продукта.

Синтез основного карбоната свинца

Основной карбонат свинца имеет переменный состав, который может быть выражен формулой $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Это белый плотный аморфный порошок, соль нерастворима в воде и спирте. Растворяется в разбавленных азотной и уксусной кислотах и в щелочах. При прокаливании выше 180 °С разлагается на PbO, CO_2 и воду.

В раствор из ацетата или нитрата свинца постепенно вносят 5–6 г гидрокарбоната натрия или карбоната натрия (расчет солей делают по уравнению). Выпавший осадок $PbCO_3$ промывают водой.

Одновременно готовят раствор основного ацетата свинца (10 г $Pb(CH_3COO)_2$ растворяют в 60 мл воды и добавляют 6 г тонко истертого в порошок PbO. Полученную суспензию тщательно размешивают и приливают к приготовленному осадку $PbCO_3$.

Всю смесь вновь перемешивают и дают отстояться основной соли. Осадок отфильтровывают, отмывают горячей водой от аниона исходной соли свинца, отжимают между листами фильтровальной бумаги и в сушильном шкафу при 30–40 °С. Взвешивают и рассчитывают выход продукта.

Синтез основного карбоната никеля

Основной карбонат никеля имеет переменный состав, который может быть выражен формулой $xNiCO_3 \cdot yNi(OH)_2$. Это светло-зелёный порошок, соль нерастворима в воде и спирте. Растворяется в разбавленных кислотах и аммиаке.

В нагретый до кипения раствор карбоната натрия (10 г карбоната натрия и 40 мл воды) вливают нагретый до 50 °С раствор

хлорида никеля или другой его соли (10 г соли растворяют в 25 мл воды). Реакция должна оставаться щелочной по лакмусу.

Выпавший осадок основной соли никеля промывают горячей водой, декантацией до удаления хлорид ионов. Осадок отсасывают и высушивают в сушильном шкафу при 30–40 °С. Взвешивают и рассчитывают выход продукта.

Синтез солей аммония

Синтез сульфата аммония

Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ – бесцветные кристаллы. Гигроскопичен, хорошо растворим в воде, нерастворим в этиловом спирте. При нагревании выше 100 °С постепенно переходит в кислую соль NH_4HSO_4 и при 355 °С разлагается на NH_3, H_2SO_4, SO_2 и H_2O.

1. Препарат можно получить путём очистки технического продукта. Растворяют 150 г $(NH_4)_2SO_4$ (техн.) в 260 мл воды, нагревают раствор до кипения, прибавляют 1–2 г надсернокислого аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ или 30%-ной H_2O_2 и кипятят несколько минут до полного окисления примеси железа (II). Для проверки степени окисления к отобранной пробе реакционного раствора добавляют раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; отсутствие синего окрашивания или осадка указывает на полноту окисления. В случае необходимости повторяют обработку $(NH_4)_2S_2O_8$ или H_2O_2.

По окончании окисления к раствору добавляют NH_4OH до слабощелочной реакции (pH~8), кипятят и фильтруют. Бесцветный фильтрат упаривают в фарфоровой чашке до образования жидкой кашицы и охлаждают до комнатной температуры. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз холодной дистиллированной водой и сушат при температуре 30–50 °С. Для получения препарата, почти свободного от железа и кальция, раствор после подщелачивания пропускают через колонку с ионообменной смолой КУ-2 и к фильтрату перед упариванием добавляют немного Na-ЭДТА.

2. Препарат можно получить нейтрализацией водного аммиака серной кислотой:

$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$

К 270 мл NH_4OH (техн., пл. 0,91) приливают при перемешивании и охлаждении водой или снегом 850 мл 20%-ной H_2SO_4. Полученный раствор должен сохранять запах аммиака (в случае необходимости добавляют еще немного NH_4OH). Раствор нагревают до кипения, фильтруют, упаривают в фарфоровой чашке и отделяют кристаллы на воронке Бюхнера.

Сульфат аммония получают в промышленных условиях при нейтрализации 78% серной кислоты газообразным аммиаком:

$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 274$ кДж

Нейтрализация серной кислоты проводтся аммиаком коксового газа или синтетическим аммиаком, при взаимодействии гипса с карбонатом аммония. Коксовый газ, получаемый при коксовании углей, содержит 7–10 г/м^3 аммиака. На коксохимических предприятиях обычно применяют прямой способ переработки аммиака в сульфат аммония.

Синтез карбоната аммония

Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ (мол. В. 114,10) – бесцветное кристаллическое вещество с сильным запахом аммиака. На воздухе препарат постепенно переходит в кислую соль и в карбаминово-кислый аммоний.

$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_2HCO_3 + NH_3\uparrow$

$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_2COONH_4 + H_2O$

При температуре около 58 °С соль разлагается на NH_3, CO_2 и H_2O. Реактив хорошо растворим в воде (50% при 15 °С). Водный раствор $(NH_4)_2CO_3$ разлагается при 70 °С с выделением NH_3 и CO_2.

В банке смешивают 1 масс. ч. $(NH_4)_2CO_3$ и 4 масс. ч. конц. NH_4OH и смесь оставляют в закрытой банке на 2 дня при комнатной температуре. Затем раствор декантируют и охлаждают. Выпавшие кристаллы (вначале полупрозрачные, затем светлые блестящие) быстро отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч.

Синтез оксалата аммония

Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – бесцветные кристаллы. Соль хорошо растворима в воде, мало растворима в спирте, гигроскопична.

Раствор щавелевой кислоты (13 г кислоты растворяют в 20 мл воды), нагретый до 60 °С фильтруют через складчатый фильтр или через воронку горячего фильтрования в фарфоровую чашку с 13 мл раствора аммиака плотностью 0,91 г/см^3 . Смесь при непрерывном помешивании быстро охлаждают в кристаллизаторе со снегом. Выпавшие кристаллы оксалата аммония отсасывают и сушат при комнатной температуре. Рассчитывают выход продукта.

$2NH_4OH + H_2C_2O_4 = (NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$

Синтез хлорида аммония

Хлорид аммония $(NH_4)Cl$ – бесцветные кристаллы, хорошо растворимы в воде, плохо в этиловом в спирте, $t_{пл}$ = 400 °С. При 337,8 °С соль диссоциирует на NH_3 и HCl, которые улетучиваются и соединяясь вновь образуют плотный белый «дым», состоящий из бесцветных кристаллов NH_4Cl.

Очень чистый препарат получают перекристаллизацией технического продукта – нашатыря. В нагретый до кипения раствор нашатыря прибавляют NH_4OH до щелочной реакции. Кипятят и выпавший осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают. Фильтрат оставляют на ночь на холоду. Выпавшие кристаллы NH_4Cl отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной дистилированной воды и сушат на стеклянной пластинке при комнатной температуре.

Хлорид аммония получают нейтрализацией аммиака. В охлаждаемом водой или снегом сосуде осторожно нейтрализуют NH_4OH соляной кислотой до слабощелочной реакции. Раствор нагревают до кипения, упаривают до появления плёнки кристаллов и отделяют кристаллы от маточного раствора.

Синтез сульфида аммония

Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ – в твердом виде не получен. Водный раствор его представляет бесцветную жидкость с запахом аммиака и сероводорода. Реакция раствора щелочная. На воздухе сульфид аммония быстро желтеет вследствие образования полисульфида аммония $(NH_4)_2S_n$.

Наливают в два сосуда равные порции 8% раствора аммиака, одну порцию насыщают сероводородом в избытке. После насыщения к ней прибавляют другую порцию раствора аммиака:

$NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O$

$NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + 2H_2O$

Если в сульфиде аммония избыток аммиака, то в пробе могут образоваться сульфид и гидроксид меди:

$2CuSO_4 + (NH_4)_2S + 2NH_4OH = CuS + Cu(OH)_2 + 2(NH_4)_2SO_4$

К отдельной пробе с осадками CuS и $Cu(OH)_2$ на фильтре приливают немного раствора аммиака. Если фильтрат окрашивается в синий цвет, следовательно, был избыток аммиака и в раствор сульфида аммония надо пропустить немного сероводорода. Если нет избытка аммиака, то фильтрат получается бесцветный.

Хранят сульфид аммония в плотно закрытой склянке, заполненной раствором до пробки.

Синтез нитрата аммония

Нитрат аммония NH_4NO_3 – бесцветные прозрачные кристаллы. Соль хорошо растворима в воде (при этом раствор охлаждается), растворима в спирте, гигроскопична. При 190 °С разлагается на воду и оксид азота N_2O.

К раствору азотной кислоты плотностью 1,2 г/см^3 прибавляют рассчитанное по уравнению реакции количество раствора аммиака до появления запаха аммиака. Раствор нагревают, фильтруют, упаривают на водяной бане до образования плёнки и охлаждают в кристаллизаторе со снегом. Выпавшие кристаллы нитрата аммония фильтруют и сушат при 40–50 °С.

$NH_4OH + HNO_3 = NH_4NO_3 + H_2O$

При упаривании маточного раствора можно получить ещё некоторое количество кристаллов. Рассчитывают выход продукта.

В промышленности аммиачную селитру получают нейтрализацией азотной кислоты газообразным аммиаком.

$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 + 144{,}9$ кДж

Данная реакция необратима, протекает с большой скоростью и выделением значительного количества тепла.

Давление создают близким к атмосферному. В производстве селитры используют разбавленную 47–60% HNO_3. Производство селитры включает несколько стадий: нейтрализация азотной кислоты газообразным аммиаком при t = 155–170 °С, упаривание раствора селитры, гранулирование подачей холодного воздуха, охлаждение гранул, обработка гранул ПАВ, опрыскиванием распыленным 40% водным раствором диспергатора, упаковка, очистка газообразных выбросов и сточных вод.

На стадии нейтрализации стремятся получить возможно более концентрированные растворы аммиачной селитры, чтобы в дальнейшем упростить и удешевить стадию выпаривания раствора до состояния почти безводного плава.

Для получения высококонцентрированных растворов необходимо применять азотную кислоту высокой концентрации, подогревать реагенты.

Наиболее широкое распространение получили установки, в которых процесс нейтрализации осуществляют под давлением, близким к атмосферному (рис. 49).

Преимуществом нейтрализации под атмосферным давлением является простота схемы, возможность использования газообразного аммиака, который из цеха синтеза аммиака выдаётся под давлением, как правило, не выше 200–300 кПа, без его сжижения и повторного испарения. Эти преимущества особенно весомы при использовании азотной кислоты концентрацией не выше 50%, когда соковой пар при атмосферном давлении можно использовать для дополнительного упаривания под вакуумом растворов, полученных в нейтрализаторе, т. е. когда удаётся двукратно использовать теплоту реакции нейтрализации и получать растворы аммиачной селитры концентрацией 82–85%. Использование более концентрированной азотной кислоты (58–60%) с предварительным подогревом исходного сырья даёт возможность при атмосферном давлении получить раствор высокой концентрации (до 92–95%). Однако с увеличением мощности

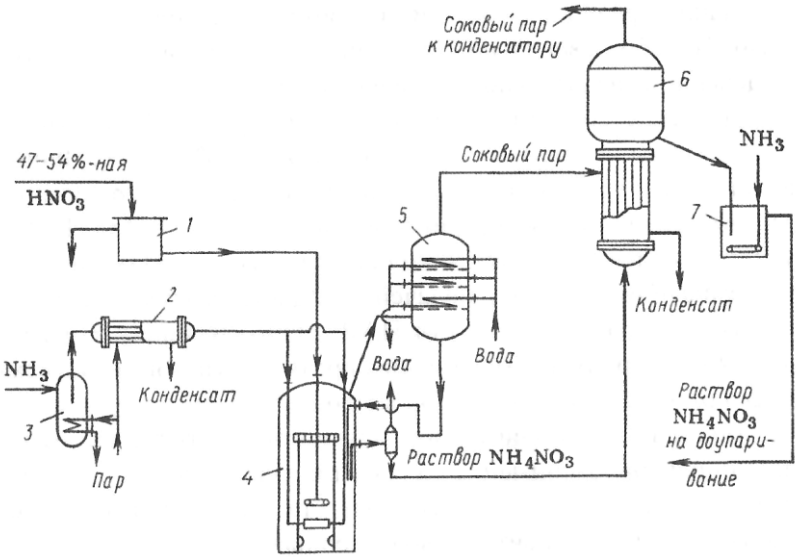


Рис. 49. Схема нейтрализации азотной кислоты под атмосферным давлением: 1 – бак; 2 – подогреватель аммиака; 3 – сепаратор жидкого аммиака; 4 – нейтрализатор, аппарат ИТН (использование тепла нейтрализации); 5 – ловушка-промыватель сокового пара; 6 – вакуумный выпарной аппарат 1-ой ступени; 7 –донейтрализатор

агрегатов для получения аммиачной селитры применение 58–60% азотной кислоты приводит к выделению большого количества теплоты сокового пара, который не может быть полностью использован в производстве аммиачной селитры. Поэтому используют схему нейтрализации азотной кислоты аммиаком под повышенным давлением 350–600 кПа при концентрации азотной кислоты 49–57%. При концентрации азотной кислоты 56–57% нейтрализацию ведут под давлением 350 кПа (рис. 50).

Особенностью схемы нейтрализации азотной кислоты под давлением является поддерживание в нейтрализаторе щелочной среды. Это позволяет уменьшить коррозионные воздействия среды на материал нейтрализатора, а также увеличивает безопасность процесса. Расход аммиака на 1 т аммиачной селитры в такой установке достигает 220 кг, т. е. значительно выше, чем

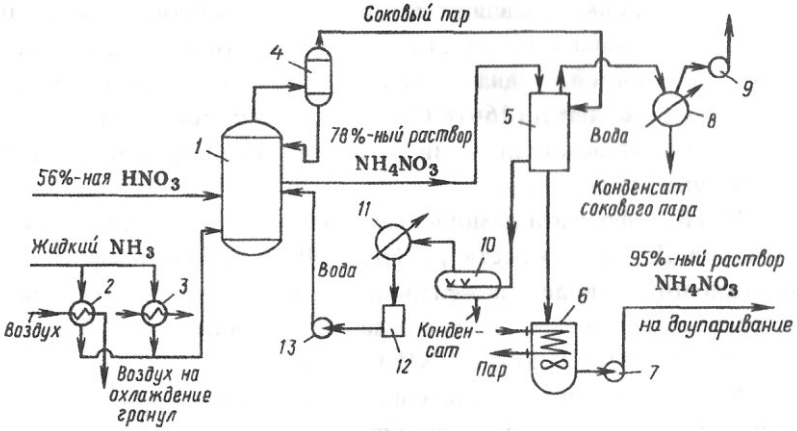


Рис. 50. Схема нейтрализации азотной кислоты под давлением:
1 – нейтрализатор; 2, 3 – испарители аммиака; 4 – сепаратор;
5 – выпарной аппарат; 6, 10, 12 – сборники; 7 – насос;
8 – конденсатор; 9 – вакуум-насос;
11 – конденсатор вторичного пара; 13 – насос

на установках с нейтрализацией под атмосферным давлением в кислой среде.

Аммиачную селитру в качестве удобрения получают нейтрализацией азотной кислоты аммиаком на заводе минеральных удобрений в Кировской области – ОАО «ЗМУ КЧХК».

Синтез фосфатов

Синтез гидрофосфата аммония

Гидрофосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$ – безцветные прозрачные кристаллы. Соль хорошо растворима в воде, на воздухе теряет аммиак и переходит в дигидрофосфат аммония $(NH_4)_2H_2PO_4$.

К раствору фосфорной кислоты (плотность 1,12 г/см^3) приливают небольшими порциями раствор аммиака (плотность 0,91 г/см^3) до щелочной реакции (проба по фенолфталеину). Полученный раствор кипятят, фильтруют и упаривают до плотности 1,4 г/см^3 .

$2NH_4OH + H_3PO_4 = (NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$

Затем вновь добавляют аммиак до щелочной реакции и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают и очищают водным раствором аммиака до щелочной реакции, кипятят, фильтруют и охлаждают до 16–18 °С. Выпавшие кристаллы отсасывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе.

Из гидрофосфата аммония можно получить дигидрофосфат аммония. Для этого к раствору $(NH_4)_2HPO_4$ прибавляют фосфорную кислоту до перехода жёлтой окраски индикатора метилового оранжевого в оранжевую (в отдельной пробе):

$(NH_4)_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2(NH_4)_2H_2PO_4$

Раствор упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги. Рассчитывают выход продукта.

Хранят гидрофосфаты аммония в плотно закрытых склянках.

Синтез гидрофосфата натрия

Гидрофосфат натрия $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ – бесцветные прозрачные кристаллы, быстро выветриваются на воздухе. Растворим в воде, нерастворим в спирте. Водный раствор имеет щелочную реакцию. При 38 °С плавится в кристаллизационной воде. При 100 °С теряет кристаллизационную воду. При 250 °С распадается с образованием пирофосфата натрия $Na_2P_2O_7$.

В фарфоровую чашку наливают 20% раствор фосфорной кислоты и нагревают на водяной бане, прибавляя насыщенного раствора карбоната натрия до слабощелочной реакции (в отдельной пробе на фенолфталеин):

$H_3PO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2$

Раствор после прибавления соды фильтруют, упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Кристаллы отсасывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Рассчитывают выход продукта при комнатной температуре.

Синтез гидрофосфата калия (фосфорнокислого двухзамещенного)

Гидрофосфат калия $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ – бесцветные кристаллы, чрезвычайно гигроскопичны. Реактив очень хорошо растворим в воде.

Получают гидрофосфат калия при взаимодействии растворов карбоната калия с фосфорной кислотой:

$K_2CO_3 + H_3PO_4 = K_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$

К 20 мл H_3PO_4 (плотность 1,7) постепенно приливают 40 мл K_2CO_3 при перемешивании, раствор упаривают до прекращения выделения CO_2. Затем добавляют 10 г KOH конц. р-ра до появления слабо-розовой окраски на фенолфталеин; упаривают при t° не выше 125 °С. Когда на дне чашки образуется слой соли, смесь начинают энергично перемешивать. Затем чашку с содержимым переносят в сушильный шкаф и сушат при 110–125 °С. Препарат переносят в банку и пробку заливают парафином.

Если нужен кристаллогидрат данной соли, то после нейтрализации фосфорной кислоты гидроксидом калия раствор упаривают до плотности 1,7, добавляют «затравку» (несколько кристаллов $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) и оставляют для кристаллизации на 2 суток при комнатной температуре. Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сразу переносят в плотно закрывающуюся банку.

Синтез дигидрофосфата калия (фосфорнокислого однозамещенного)

Дигидрофосфат калия $KH_2PO_4 \cdot 3H_2O$ – прозрачные кристаллы, плавятся при температуре 252 °С в прозрачную жидкость, застывающую при охлаждении в непрозрачную стекловидную массу. Хорошо растворим в воде, не растворим в спирте.

Препарат получают нейтрализацией фосфорной кислоты углекислым калием или гидроксидом калия:

$2H_3PO_4 + K_2CO_3 = 2KH_2PO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$

В раствор H_3PO_4 (плотность 1,7 г/см^3) вносят K_2CO_3 или KOH до слабо-фиолетовой окраски бумаги Конго. Раствор нагревают и фильтруют, фильтрат упаривают, охлаждают и выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера.

Синтез оксалатов и ацетатов

Синтез оксалата калия

Оксалат калия $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – бесцветные кристаллы. При 100 °С он начинает терять кристаллизационную воду, при 160 °С полностью обезвоживается. Растворим в воде. Насыщенный раствор имеет слабощелочную реакцию.

В 30 мл воды растворяют 13 г щавелевой кислоты и малыми порциями добавляют K_2CO_3, количество которого рассчитывают по уравнению и берут его некоторый избыток:

$$H_2C_2O_4 + K_2CO_3 = K_2C_2O_4 \cdot H_2O + CO_2$$

Раствор фильтруют, фильтрат упаривают на водяной бане при 80 °С до образования кристаллической пленки, затем охлаждают до 20 °С. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды. Из маточного раствора и промывных вод при упаривании можно получить ещё некоторое количество кристаллов. Обе фракции соединяют. Для очистки их можно перекристаллизовать. Полученные кристаллы отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги. Рассчитывают выход продукта.

Синтез ацетата свинца

Ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ – большие прозрачные кристаллы, быстро выветривающиеся на воздухе и покрывающиеся слоем карбоната свинца. Ядовит. При 75 °С плавится в кристаллизационной воде. Хорошо растворим в воде и глицерине, нерастворим в эфире и мало растворим в спирте.

В 50% растворе уксусной кислоты при нагревании растворяют 10 г оксида свинца. Раствор фильтруют, добавляют небольшой избыток уксусной кислоты и упаривают до $^1/_2$ первоначального объёма. При охлаждении раствора выпадают кристаллы $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. Осадок отделяют и сушат между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Если кристаллы получились недостаточно чистые, их перекристаллизовывают, растворяя в 1% растворе теплой уксусной кислоты. Раствор вновь фильтруют, фильтрат охлаждают. Выпавшие кри-

сталлы ацетата свинца промывают небольшими порциями спирта и сушат. Хранят соль в плотно закрывающейся склянке. Соль взвешивают и рассчитывают выход в процентах.

Синтез хроматов

Синтез хромата калия

Хромат калия K_2CrO_4 – жёлтые кристаллы, устойчивые на воздухе. Соль растворима в воде, нерастворима в спирте и эфире. Её водный раствор жёлтого цвета, нейтрален на лакмус.

К раствору дихромата калия добавляют небольшими порциями гидрокарбоната калия и эквивалентное количество карбоната калия, а затем добавляют небольшое количество раствора КОН до слабощелочной реакции на фенолфталеин:

$$K_2Cr_2O_7 + 2KHCO_3 = 2K_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O$$

Полученный раствор фильтруют. Фильтрат упаривают, помешивая палочкой, до появления кристаллической пленки. При охлаждении выпадают кристаллы K_2CrO_4. их отсасывают и проверяют растворимость в воде. Если раствор мутный, то полученный препарат перекристаллизовывают. Кристаллы высушивают при 40–60 °С в сушильном шкафу.

Из маточного раствора при упаривании можно получить ещё некоторое количество кристаллов хромата калия.

Синтез галогеносодержащих солей

Синтез хлората калия

Хлорат калия $KClO_3$ – бесцветные кристаллы с перламутровым блеском. Соль мало растворима в холодной воде, почти не растворима в абсолютном спирте. При нагревании выше 350–370 °С разлагается на KCl и O_2. При 550 °С соль разлагается полностью. $KClO_3$ устойчив на воздухе.

Через нагретый раствор поташа (15 г K_2CO_3 растворяют в 10 мл воды) пропускают слабый ток хлора до тех пор, пока не исчезнут карбонат-ионы (отдельная проба с соляной кислотой). Если уменьшилось количество воды, то её добавляют.

$3\ K_2CO_3 + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3CO_2$

После окончания реакции раствор разбавляют до 100 мл, фильтруют и упаривают при температуре 70–80 °С до появления первых кристаллов, затем охлаждают. Выпавшие кристаллы промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают при 50–60 °С.

Обычно хлорат калия имеет примесь хлорида калия. Для уменьшения количества примеси хлорида калия полученный продукт перекристаллизовывают в горячей воде. Раствор фильтруют через складчатый фильтр или через воронку с подогревом и охлаждают до 0 °С. Большая часть $KClO_3$ кристаллизуется, а KCl остается в растворе.

Синтез бромида калия

Бромид калия KBr – бесцветные кристаллы. Соль хорошо растворима в воде, плохо растворима в абсолютном спирте. Водный раствор имеет нейтральную реакцию.

В колбу емкостью 300 мл помещают 5 г железных опилок, приливают 50 мл воды и затем малыми порциями при постоянном взбалтывании приливают 5 мл брома. Реакция сопровождается большим выделением теплоты, поэтому бром приливают очень медленно каплями. Для осаждения примесей к раствору приливают нагретый раствор карбоната калия до тех пор, пока красная лакмусовая бумажка не покажет слабощелочной реакции. При этом осаждаются гидроксиды железа (II) и (III), а также выделяется CO_2:

$Fe_3Br_8 + 4K_2CO_3 + 4H_2O = 2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 8KBr + 4CO_2$

Аморфный осадок отфильтровывают (фильтруют горячий раствор), упаривают и охлаждают. Выпавшие кристаллы KBr отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают при 100–120 °С в сушильном шкафу.

Синтез йодида калия

Йодид калия KJ – прозрачные кристаллы, устойчивые в сухом воздухе. Соль хорошо растворима в воде, при этом поглощается тепло. Водный раствор постепенно желтеет

вследствие выделения свободного йода. Соль растворима в спирте. Йодид калия растворяет йод, образуя непрочное соединение KJ_3.

В коническую колбу помещают 4–5 г железных опилок, приливают 30–40 мл воды и небольшими порциями при взбалтывании прибавляют 13 г йода. Смесь кипятят и приливают раствор карбоната калия:

$$3Fe + 4J_2 + 4K_2CO_3 + 4H_2O = 2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 8KJ + 4CO_2$$

В отдельной отфильтрованной пробе испытывают присутствие ионов железа. Если они есть, то добавляют ещё раствор карбоната калия до слабощелочной среды. Смесь вновь нагревают, осадок гидроксидов железа отфильтровывают, промывают горячей водой. Промывные воды присоединяют к фильтрату. Если фильтрат мутный, его вновь фильтруют и выпаривают до появления кристаллов иодида калия. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы KJ отсасывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги или в сушильном шкафу при 70–80 °С.

Синтез трийодида калия

Трийодид калия $KJ_3 \cdot H_2O$ – темно-бурые кристаллы. Гигроскопичен. Плавится при температуре 31 °С, при 225 °С разлагается на KJ и J_2.

При 25–30 °С растворяют в 6 мл воды 8 г иодида калия, затем добавляют йод до насыщения, перемешивая раствор. Полученный раствор трийодида калия охлаждают до 0 °С. Выпавшие кристаллы $KJ_3 \cdot H_2O$ отсасывают через воронку с пористым стеклянным фильтром, сушат между листами фильтровальной бумаги и переносят в склянку с притёртой пробкой. Если при охлаждении кристаллы не выпадают, то раствор KJ_3 помещают в эксикаптор с серной кислотой. Раствор становится более концентрированным и образуются кристаллы.

Синтез йодида натрия

Йодид натрия $NaJ \cdot 2H_2O$ – кристаллы белого цвета. При 40 °С соль обезвоживается. Безводный йодид натрия гигроскопичен, при действии света разлагается с выделением йода. Растворим в воде и спирте.

В коническую колбу помещают 4–5 г железных опилок, приливают 30–40 мл воды и небольшими порциями при взбалтывании прибавляют 13 г йода. Смесь кипятят и приливают горячий концентрированный раствор соды до слабощелочной реакции:

$3Fe + 4J_2 + 4Na_2CO_3 + 4H_2O = 2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 8NaJ + 4CO_2$

В отдельной отфильтрованной пробе испытывают присутствие ионов железа. Если они есть, то добавляют ещё раствор карбоната калия до слабощелочной среды. Смесь вновь нагревают, осадок гидроксидов железа отфильтровывают, промывают горячей водой. Промывные воды присоединяют к фильтрату. Если фильтрат мутный, его вновь фильтруют и выпаривают до появления кристаллической плёнки иодида натрия. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы $NaJ \cdot 2H_2O$ отсасывают и высушивают в сушильном шкафу при 100–110 °С.

Синтез йодида свинца

Йодид свинца PbJ_2 – жёлтый порошок; в кристаллическом виде – блестящие золотистые пластинки. При нагревании окрашивается сначала в жёлто-красный цвет, затем в кирпично-красный и переходит в коричнево-чёрный. При охлаждении принимает прежний цвет. В воде плохо растворим, растворяется в концентрированных растворах NaJ и KJ, образуя комплексные соли, при разбавлении их водой вновь выпадает PbJ_2.

К 10 мл 10% раствора KJ приливают 2 мл уксусной кислоты и рассчитанное количество раствора ацетата свинца. Выпавший осадок PbJ_2 промывают несколько раз декантацией холодной водой, отсасывают и высушивают при 80–90 °С. При получении кристаллического йодида свинца к осадку прибавляют раствор уксусной кислоты и нагревают. Йодид свинца растворяется и при охлаждении выпадает в виде блестящих золотистых кристаллов.

***Синтез хлорида меди* (I)**

Монохлорид меди CuCl – кристаллы белого цвета, быстро зеленеющие на воздухе вследствие образования основной

соли меди (II). Соль плохо растворима в воде, растворяется в аммиаке, концентрированной соляной кислоте и в растворах солей KCl, NaCl. Соль нерастворима в спирте.

Готовят смесь солей сульфата меди и хлорида натрия в отношении 1:2, которую растворяют в воде и нагревают до 70 °С. В раствор опускают спираль электролитической меди. Через некоторое время раствор обесцвечивается, его фильтруют в стакан с водой подкисленной соляной кислотой. Образующийся белый осадок CuCl отстаивают, затем отсасывают и промывают 2% раствором соляной кислоты до удаления сульфат-ионов и дополнительно промывают спиртом. Полученную соль помещают в фарфоровую чашку и сушат при температуре 60–80 °С. Хлорид меди (I) можно получить из хлорида меди $CuCl_2 \cdot 4H_2O$. Для этого готовят насыщенный раствор хлорида меди (II) подкисляют соляной кислотой и помещают в него обрезки медной проволоки. Через несколько дней выпадает осадок хлорида меди (I):

$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$

Медь удаляют, осадок отфильтровывают, промывают и высушивают. Хранят монохлорид меди в плотно закрытой склянке.

Синтез хлорида меди (II):

Хлорид меди $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ – зеленые призматические кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Безводный хлорид меди (II) – жёлто-бурая гигроскопическая масса. Соль хорошо растворима в воде, растворяется в спирте, эфире.

В фарфоровую чашку наливают по 50 мл воды, соляной кислоты (плотностью 1,19 г/см^3) и добавляют 16 мл азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см^3). В данный раствор вносят 16 г мелко нарезанной медной проволоки. Смесь нагревают до 70 °С:

$3Cu + 2HNO_3 + 6HCl = 3CuCl_2 + 2NO + 4H_2O$

Полученный раствор фильтруют, упаривают на небольшом пламени до $^1/_3$ объёма и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают, растворяя их в небольшом количестве воды. Раствор вновь упаривают, до появления кристаллической плёнки. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают, промывают спиртом и сушат на часовом стекле в эк-

сикаторе над едким натром или при 30–50 °С в сушильном шкафу. Хлорид меди (II) хранят в плотно закрытой склянке.

Синтез хлорида кальция

Хлорид кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ – большие бесцветные кристаллы. Соль хорошо растворима в воде, плохо растворяется в спирте. При нагревании до 165 °С теряет часть кристаллизационной воды и переходит в $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ – белую пористую массу. При дальнейшем нагревании кристаллогидрата с соляной кислотой до 200 °С выпадает безводная соль $CaCl_2$, обладающая большой гигроскопичностью.

Кусочки мрамора растворяют в соляной кислоте. Раствор нагревают и дают отстояться, затем отфильтровывают и добавляют для окисления примеси железа хлорную воду (или хлорную известь). Раствор кипятят, охлаждают до 40–50 °С и прибавляют гашеной извести до слабощелочной реакции. Смесь вновь кипятят и отфильтровывают от гидроксида железа. Фильтрат подкисляют соляной кислотой и до начала выпадения кристаллов выпаривают, затем охлаждают до 35 °С. Выпавшие кристаллы $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ быстро отфильтровывают и сушат между листами фильтровальной бумаги (если кристаллы не выпадают, то раствор ещё немного выпаривают и снова охлаждают).

Синтез хлорида хрома

Хлорид хрома $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ – серо-фиолетовый гигроскопический кристаллический порошок, растворимый в воде и нерастворимый в ацетоне. Водный раствор имеет фиолетово-зелёную окраску. Известно три изомера кристаллогидрата хлорида хрома (III), различающихся составом комплекса и окрашиванием кристаллов:

$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ – тёмно-зелёный

$[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ – светло-зелёный

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – серо-фиолетовый

Свежеприготовленный гидроксид хрома (III) растворяют в концентрированной соляной кислоте. Через 2–3 часа раствор отсасывают. Осадок удаляют, а фильтрат, упаривают в фарфоровой чашке до $^1/_3$ объёма, переливают в стакан, охлаждают льдом

и насыщают хлороводородом до тех пор, пока не выпадет основная масса кристаллов $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$. Смесь оставляют на сутки, отсасывают и высушивают при 30–40 °С. К 20 г полученной соли добавляют 20–30 мл воды и кипятят около 1 ч в колбе с обратным холодильником. Раствор выливают в стакан, охлаждают в снегу до 0 °С и насыщают при этой температуре хлороводородом. Выпадают кристаллы $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Сине-зелёный раствор сливают, а кристаллы промывают небольшим количеством концентрированной холодной соляной кислоты и отсасывают на стеклянном фильтре. Сухие кристаллы переносят в ступку и растирают с ацетоном, затем отсасывают и промывают на фильтре ацетоном до тех пор, пока фильтрат не перестанет окрашиваться в зелёный цвет. Кристаллы сушат в фарфоровой чашке в эксикаторе над серной кислотой. Хранят соль в плотно закрытой склянке.

Синтез хлорида кобальта

Хлорид кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – красновато-розовые кристаллы. Устойчив при комнатной температуре. Соль хорошо растворима в воде и в спирте. При 30–35 °С начинает выветриваться. Безводный $CoCl_2$ светло-синий порошок, поглощает воду, образуя $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

В раствор соляной кислоты в избытке помещают 10–15 г карбоната кобальта. Смесь нагревают на водяной бане. Раствор фильтруют, подкисляют соляной кислотой и упаривают до образования кристаллической плёнки. При охлаждении выпадают кристаллы $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Осадок отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги. Хранят соль в плотно закрытой склянке.

Синтез хлорида никеля

Хлорид никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – кристаллы травянисто-зелёного цвета, выветриваются в сухом воздухе, во влажном расплываются. Растворим в воде и спирте. Безводный $NiCl_2$ жёлтый гигроскопичный порошок. Во влажном воздухе расплывается и зеленеет вследствие образования кристалло-

гидрата. В солях никеля имеется примесь ионов железа и кобальта.

К 20 мл раствора аммиака плотностью 0,91 г/см^3 прибавляют 10 г сульфата никеля. Смесь взбалтывают и оставляют стоять на ночь для окисления и осаждения примеси Fe^{+2} и Co^{+2}. Раствор фильтруют, добавляют 5 г NH_4Cl. Если на поверхности образуется бурая плёнка, то дают ещё постоять и вновь отфильтровывают. Выпавшие кристаллы комплексной соли никеля $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ отсасывают, промывают аммиачным раствором NH_4Cl (2 г соли NH_4Cl растворяют в 10 мл раствора аммиака). Кристаллы $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ высушивают и прокаливают в никелевой чашке при 450 °С, часто перемешивая. Получается безводный $NiCl_2$.

$NiSO_4 + 6NH_4OH = [Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O$

$[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 2NH_4Cl = [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + (NH_4)_2SO_4$

$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 = NiCl_2 + 6NH_3$

Для получения кристаллогидрата хлорида никеля полученный $NiCl_2$ растворяют в 20–25 мл воды, фильтруют, подкисляют 10% соляной кислотой и упаривают при 60–70 °С до образования первых кристаллов. При охлаждении выпадает кристаллогидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, который отсасывают и помещают в банку с притертой пробкой.

Хлорид никеля можно получить также взаимодействием оксида или карбоната никеля с соляной кислотой.

Получение безводных хлоридов:

Получение хлорида алюминия

$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$

Помещают 3–4 г алюминия (в виде кусочков проволоки или стружки, предварительно обезжиренных эфиром) в первое колено трехколенной трубки. После вытеснения из реакционной системы воздуха сухим и чистым хлором алюминий нагревают до 350–400 °С. Возгон хлорида алюминия осаждается во втором колене.

Для очистки $A1C1_3$ его перегоняют (при слабом токе хлора) в третье колено, которое затем для хранения препарата запаивается, поскольку полученная соль гигроскопична.

Хлорид алюминия – бесцветные прозрачные кристаллы (в форме гексагональных пластинок). Структура моноклинная, псевдогексагональная: a = 0,592 нм, b = 1,022 нм, c = 0,616 нм, β = 108°. $t_{пл.}$ = 193 °С, $t_{кип.}$ = 196 °С (под давлением), $t_{возг.}$ = 180 °С.

Получение бромида цинка

$Zn + Br_2 = ZnBr_2$

В четырёхколенную стеклянную трубку помещают 2 г цинка, а в колбу наливают 3 мл брома. В качестве переносчика брома применяют аргон или азот. Применять CO_2 не следует, так как он частично окисляет цинк. Цинк используют в виде гранул. Температура бромирования около 400 °С. При 419,5 °С цинк плавится, и над расплавленным металлом возможны проскоки брома, который загрязняет $ZnBr_2$. Во время работы нужно следить за тем, чтобы образующийся бромид не скапливался в местах сужений. Для этого их нужно прогревать горелкой.

Полученный препарат запаивают во втором и третьем коленах трубки.

Бромид цинка– бесцветное кристаллическое вещество с тетрагональной структурой $t_{пл.}$ = 394 °С, $t_{кип.}$ = 556 °С, $t_{возг.}$ = 500–550 °С.

4.9.10. Методы синтеза двойных солей

Синтез двойных солей серной кислоты

Синтез сульфата железа* (II) *и аммония

Сульфат железа (II) и аммония (соль Мора) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – прозрачные синевато-зеленые кристаллы; устойчивы на воздухе; около 100 °С теряют кристаллизационную воду; растворяются в воде, не растворяются в спирте.

Растворяют в 15 мл воды 20 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, добавляя 15 мл серной кислоты (для подавления гидролиза соли железа). Количество сульфата аммония рассчитывают по уравнению реакции:

$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O = (NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Сульфат аммония растворяют в 10–15 мл воды. Оба раствора нагревают до 60–70 °С, фильтруют, сливают вместе в фарфоро-

вую чашку, подкисляют 1–2 мл серной кислоты. После охлаждения в раствор опускают кристаллик соли Мора как «затравку», накрывают чашку и оставляют стоять несколько дней.

После кристаллизации жидкость сливают, кристаллы промывают раствором спирта и сушат между листами фильтровальной бумаги. Рассчитывают выход в процентах. Соль хранят в плотно закрытой склянке.

Из маточного раствора при упаривании его до плотности 1,36 г/см^3 и последующем охлаждении можно получить еще некоторое количество соли Мора.

Синтез сульфата калия-железа

Сульфат калия-железа (II) $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – синевато-зеленые мелкие кристаллы, растворимые в воде.

Готовят растворы эквимолекулярных количеств сульфата калия и сульфата железа, растворяя их в небольшом количестве воды. Раствор $FeSO_4$ подкисляют серной кислотой. Оба раствора нагревают до 70 °С, фильтруют и смешивают в фарфоровой чашке. При охлаждении выпадают кристаллы:

$$K_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O = K_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$$

Маточный раствор упаривают и охлаждают. Выпадает еще некоторое количество кристаллов.

Синтез сульфата никеля-аммония

Сульфат никеля-аммония $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – кристаллы сине-зеленого цвета, изоморфные с соответствующими соединениями кобальта и магния. Растворим в воде, малорастворим в спирте. При нагревании теряет кристаллизационную воду.

Растворяют в 45 мл воды при комнатной температуре 20 г $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Одновременно готовят раствор $(NH_4)_2SO_4$. Оба раствора подкисляют серной кислотой, нагревают, фильтруют и сливают в фарфоровую чашку. При охлаждении выпадают кристаллы двойной соли $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Их отсасывают, промывают охлажденной водой, затем спиртом и сушат при комнатной температуре. Рассчитывают выход в процентах.

Синтез квасцов

Квасцы – кристаллогидраты двойных солей серной кислоты молекулы которых содержат одновалентный катион (K^+, Na^+ и NH_4^+) и трехвалентный катион (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}), связанные с сульфат-ионом. Квасцы растворяются в воде хуже, чем отдельные составляющие их сульфаты. При повышении температуры растворимость их повышается.

Синтез алюмо-аммониевых квасцов

Алюмо-аммониевые квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – бесцветные октаэдрические кристаллы, растворимые в воде; при 93,5 °С плавятся в кристаллизационной воде; при 200 °С образуется пористая масса безводных квасцов. При сильном прокаливании квасцы разлагаются и образуется Al_2O_3.

В 20 мл горячей воды растворяют 15 г сульфата алюминия. Эквивалентное количество сульфата аммония растворяют в 15 мл воды. Растворы фильтруют. Фильтраты смешивают в фарфоровой чашке, подкисляют серной кислотой и упаривают на водяной бане при 80 °С до появления кристаллической пленки. Затем раствор охлаждают до 15–20 °С. Образующийся мелкокристаллический осадок промывают малым количеством ледяной воды.

$$(NH_4)_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O = 2NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

Для получения более чистых кристаллов полученный осадок растворяют в 30 мл воды, подкисляют серной кислотой, упаривают примерно наполовину, фильтруют и оставляют кристаллизоваться, бросив в раствор «затравку» – кристаллик $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Раствор с кристаллов сливают, кристаллы промывают 2–3 раза ледяной водой и сушат непродолжительное время при комнатной температуре (при длительной сушке кристаллы выветриваются). Рассчитывают выход.

Синтез алюмо-натриевых квасцов

Алюмо-натриевые квасцы $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – крупные бесцветные кристаллы, выветривающиеся в сухом воздухе. При нагревании выше 40 °С теряют кристаллизационную

воду и становятся мутными; при 61 °С плавятся в кристаллизационной воде.

Растворяют при 30 °С в 20 мл воды 12 г глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и эквивалентное количество сульфата алюминия в 35 мл воды. Растворы подкисляют серной кислотой. При той же температуре растворы фильтруют через воронку для горячего фильтрования и сливают вместе.

Добавив серной кислоты, полученный раствор двойной соли упаривают на водяной бане до плотности 1,3 г/см^3 и охлаждают при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы квасцов отсасывают и быстро высушивают при комнатной температуре. Рассчитывают выход.

Синтез алюмо-калиевых квасцов

Алюмо-калиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – большие прозрачные бесцветные октаэдрические кристаллы; плохо растворимы в холодной воде, хорошо – в горячей; на воздухе почти не выветриваются. При 92 °С плавятся в кристаллизационной воде; при 120 °С теряют кристаллизационную воду, превращаясь в «жженые квасцы» – белый порошок, плохо растворимый в воде.

В 25 мл воды растворяют 10 г сульфата алюминия, раствор подкисляют серной кислотой и нагревают. Рассчитанное по уравнению реакции количество сульфата калия растворяют в 30 мл горячей воды. Растворы фильтруют через воронку горячего фильтрования, смешивают, добавляют немного серной кислоты и упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. При помешивании смесь быстро охлаждают.

Выпавшие мелкие кристаллы отсасывают, растворяют в минимальном количестве горячей воды, добавив 1–2 мл H_2SO_4, фильтруют. В охлажденный раствор помещают кристаллик алюмо-калиевых квасцов и оставляют стоять 2–3 дня. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора, промывают ледяной водой и высушивают при комнатной температуре. Рассчитывают процент выхода.

Синтез хромово-аммониевых квасцов

Хромово-аммониевые квасцы $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – октаэдрические кристаллы черно-фиолетового цвета, просвечивающие на ребрах рубиново-красным цветом, или фиолетовый порошок. На воздухе почти не изменяется. Раствор сине-фиолетового цвета, при 75–80 °С становится зелёным. При 100 °С соль плавится в кристаллизационной воде, при 300 °С полностью обезвоживается.

Готовят при комнатной температуре насыщенный раствор из 15 г $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, который подкисляют серной кислотой во избежание гидролиза соли. Рассчитанное по уравнению реакции количество сульфата аммония растворяют в небольшом количестве воды. Растворы сливают в фарфоровую чашку. Выпавшие при стоянии кристаллы отсасывают, промывают 2–3 раза охлажденной водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги и хранят в плотно закрытой склянке.

Синтез хромово-калиевых квасцов

Хромово-калиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – темно-фиолетовые, октаэдрические кристаллы. Квасцы растворимы в воде, при 75 °С раствор становится зелёным, при охлаждении приобретает фиолетовую окраску. На воздухе кристаллогидрат постепенно выветривается, полностью обезвоживается при 350 °С. Безводные квасцы теряют способность растворяться в воде.

Растворяют в 40 мл воды 7 г технического $K_2Cr_2O_7$, раствор фильтруют и осторожно прибавляют в него 5 мл концентрированной серной кислоты. (*Работают под тягой*). Кислый раствор перемешивают и постепенно прибавляют 4 мл 85% спирта. В конце реакции раствор должен быть темно-зелёным и не должен вспениваться при добавлении последних порций спирта.

$$4K_2Cr_2O_7 + 4C_2H_5OH + 16H_2SO_4 = 8KCr(SO_4)_2 + 2CO_2 + 3CH_3COOH + 22H_2O$$

Раствор упаривают на небольшом пламени до удаления запаха уксусной кислоты, образовавшейся при реакции. При 70 °С раствор должен иметь плотность 1,5 г/см^3. Затем раствор охлаждают и оставляют кристаллизоваться, поместив в него кристал-

лик квасцов как «затравку». Выпавшие кристаллы отсасывают. Осадок промывают 2–3 раза небольшим количеством ледяной воды и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Хранят соль в плотно закрытой склянке.

Из маточного раствора можно получить еще некоторое количество кристаллов. Для этого раствор подкисляют серной кислотой, упаривают и оставляют кристаллизоваться.

Синтез железо-аммониевых квасцов

Железо-аммониевые квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – светло-фиолетовые октаэдрические кристаллы: при стоянии на воздухе с поверхности становятся светло-коричневыми; при 41 °С плавятся, при 150 °С теряют часть кристаллизационной воды, при 750 °С полностью обезвоживаются; растворимы в воде, нерастворимы в спирте.

Растворяют в 10 мл дистиллированной воды 5 г железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. К раствору прибавляют 0,5–1 мл концентрированной H_2SO_4 для подавления гидролиза солей железа. (*Работу ведут под тягой!*).

Полученный раствор нагревают и фильтруют, если он мутный. Для окисления иона Fe^{2}+ в Fe^{3+} постепенно при помешивании прибавляют рассчитанное количество HNO_3 (плотностью 1,4 г/см^3). Азотную кислоту прибавляют небольшими порциями, не допуская бурного протекания реакции и выбрасывания реакционной смеси из сосуда. После добавления новой порции азотной кислоты содержимое колбы тщательно перемешивают. В конце реакции раствор кипятят, он становится темно-бурым, а затем принимает красновато-коричневую окраску. О полноте окисления иона Fe^{2+} в Fe^{3+} судят по отсутствию синего осадка в отдельной капельной пробе от добавления $K_3[Fe(CN)_6]$:

$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4$

Для удаления оксидов азота раствор упаривают при 80 °С на водяной (или воздушной) бане до сиропообразной массы. Получившийся клейкий остаток растворяют в таком количестве дистиллированной воды, чтобы раствор имел плотность 1,317–1,319 г/см^3 при комнатной температуре (для измерения плотно-

сти раствор выливают в цилиндр). Если плотность оказалась меньше, то раствор выливают в фарфоровую чашку или стакан и осторожно упаривают, затем охлаждают и вновь определяют плотность. Если раствор непрозрачный, то его фильтруют. При указанной плотности получается примерно 29–30%-ный раствор сульфата железа (III).

Отдельно готовят сульфат аммония, растворяя 3 г $(NH_4)_2SO_4$ в 10 мл воды и подкисляя 1–2 каплями серной кислоты (ρ = 1,84 г/см^3), если раствор мутный, то его фильтруют.

В фарфоровой чашке смешивают растворы сульфата железа (ρ = 1,317–1,319 г/см^3) и сульфата аммония. В полученный раствор опускают кристаллик железо-аммониевых квасцов как «затравку», закрывают чашку фильтровальной бумагой и ставят на кристаллизацию.

$(NH_4)_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O = 2NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Выпавшие кристаллы промывают 2–3 раза ледяной дистиллированной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги. Кристаллы хранят в склянке с притертой пробкой. По окончании работы рассчитывают выход квасцов.

Синтез двойных солей соляной кислоты

Синтез хлорида меди-аммония

Хлорид меди-аммония $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ – кристаллы голубого цвета, растворимые в воде.

В фарфоровой чашке смешивают 10 мл воды, 4 мл HNO_3 и 10 мл HC1. В смесь вносят постепенно 3 г мелко нарезанной медной проволоки.

Смесь нагревают на небольшом пламени до растворения меди. (Работу ведут под тягой!).

$3Cu + 2HNO_3 + 6HCI = 3CuC1_2 + 2NO + 4H_2O$

По окончании реакции полностью удаляют оксиды азота, нагревая смесь на небольшом пламени. В стакане с 15 мл воды растворяют 5 г NH_4C1. Полученный раствор приливают к раствору хлорида меди (II) и нагревают, помешивая палочкой. Горячую жидкость фильтруют, добавляют 0,5–1 мл соляной кислоты и выпаривают на водяной бане до появления на поверхности

кристаллической пленки. Смесь охлаждают при комнатной температуре. Выпадают кристаллы двойной соли:

$2NH_4Cl + CuCl_2 + 2H_2O = (NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$

Кристаллы отсасывают, промывают малым количеством ледяной воды и сушат между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Рассчитывают выход хлорида медиаммония. Соль хранят в склянке с притертой пробкой.

Из маточного раствора можно получить еще некоторое количество кристаллов при упаривании его.

Синтез хлорида магния-аммония

Хлорид магния-аммония $NH_4MgCl_3 \cdot 6H_2O$ – ромбические кристаллы, при 100 °С плавятся в кристаллизационной воде. При 400 °С в токе хлороводорода соль разлагается на NH_4Cl и $MgCl_2$.

В 30 мл воды растворяют 7 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и эквивалентное количество NH_4C1. Раствор фильтруют и концентрируют на медленном огне до начала кристаллизации (не кипятят!). Раствору дают постоять. Выпавшие кристаллы двойной соли отсасывают, растворяют в малом количестве теплой воды и снова ставят на кристаллизацию. Через несколько дней кристаллы отсасывают и высушивают при комнатной температуре.

$NH_4C1 + MgCl_2 + 6H_2O = NH_4MgCl_3 \cdot 6H_2O$

Синтез хлорида калия-магния

Хлорид калия-магния $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ – прозрачные кристаллы ромбической системы; во влажном воздухе расплываются, при нагревании плавятся в кристаллизационной воде; в обоих случаях происходит отщепление KCl. При действии спирта на двойную соль растворяется хлористый магний и остается хлористый калий.

В 30 мл воды растворяют 7 г $MgCl_2 \cdot 6H_20$ и эквивалентное количество KCl. Раствор фильтруют и концентрируют, выпаривая на водяной бане до начала кристаллизации (~80 °С). При охлаждении выпадают кристаллы двойной соли; их отсасывают, растворяют в малом количестве теплой воды и снова ставят на кристаллизацию. Полученные кристаллы опять отсасывают и

высушивают при комнатной температуре. Хлорид магния можно заменить другими соединениями магния: MgO, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ – в эквивалентном количестве, предварительно растворив эти вещества в соляной кислоте.

Синтез хлорида цинка-аммония

Хлорид цинка-аммония $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$ – ромбические кристаллы белого цвета, устойчивые на воздухе. Соль растворима в воде, при 340 °С возгоняется.

Готовят насыщенные растворы хлоридов цинка и аммония, содержащие 0,1 моля $ZnCl_2$ и 0,3 моля NH_4Cl. Растворы сливают вместе, отфильтровывают и упаривают на водяной бане до появления кристаллов.

$ZnCl_2 + 3NH_4Cl = (NH_4)_3ZnCl_5$

Смесь охлаждают; выпавшие кристаллы отсасывают и высушивают на воздухе. Рассчитывают выход в процентах.

Синтез двойных солей других кислот

Синтез карбоната калия-натрия

Карбонат калия-натрия $KNaCO_3$ – белый порошок, растворимый в воде. Свойства двойной соли сходны со свойствами карбонатов калия и натрия. Температура ее плавления ниже, чем у K_2CO_3 и Na_2CO_3 в отдельности.

10 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ смешивают с 7 г K_2CO_3. Смесь растворяют в 20–25 мл воды, нагревают до кипения при помешивании. Горячий раствор фильтруют и упаривают на водяной бане до густой массы. При охлаждении выпавшие кристаллы отсасывают и сушат при 80–90 °С. Рассчитывают выход соли.

$K_2CO_3 + Na_2CO_3 = 2KNaCO_3$

Синтез тартрата калия-натрия

Тартрат калия-натрия $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ – большие бесцветные кристаллы; при 70–80 °С плавятся в кристаллизационной воде, при 100 °С переходят в моногидрат $KNaC_4H_4O_6 \cdot H_2O$; при прокаливании образуется $KNaCO_3$. Соль хорошо растворима в воде, нерастворима в спирте.

В 15–20 мл воды растворяют 7 г K_2CO_3 и добавляют винную кислоту $H_2C_4H_4O_6$ до слабощелочной реакции по фенолфталеину, затем прибавляют 6 г Na_2CO_3 и еще винной кислоты до слабо-розового окрашивания фенолфталеина. Раствор кипятят, фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы двойной соли отсасывают и перекристаллизовывают, растворяя в минимальном количестве воды. Кристаллы сушат между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Рассчитывают выход в процентах.

$K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2C_4H_4O_6 + 6H_2O = 2KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O + 2CO_2$

Синтез антимонилтартрата калия (рвотный камень)

Антимонилтартрат калия $K(SbO)\ C_4H_4O6 \cdot {}^1/2H_2O$ – бесцветные ромбические кристаллы; на воздухе выветриваются. Соль растворима в воде.

10 г оксида сурьмы (III) (свежеосажденной и высушенной при 60–70 °С) смешивают с 12 г гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$ и приливают 100 мл воды. Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником (2–3 ч). После растворения большей части Sb_2O_3 смесь переносят в фарфоровую чашку и упаривают до ¼ части от первоначального объёма. Горячий раствор фильтруют и оставляют кристаллизоваться. Выпавшие кристаллы антимонилтартрата калия отсасывают, промывают холодной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги. Хранят соль в плотно закрытой склянке.

$Sb_2O_3 + 2KHC_4H_4O_6 = 2K(SbO)C_4H_4O_6 + H_2O$

Синтез гидрофосфата натрия-аммония

Гидрофосфат натрия-аммония $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде; при 79 °С соль плавится в кристаллизационной воде, теряет NH_3 и воду, превращается в безводную соль NaH_2PO_4. При 200 °С переходит в дигидропирофосфат натрия ($Na_2H_2P_20_7$), при температуре выше 240 °С – в метафосфат $(NaPO_3)_n$. На воздухе соль выветривается и частично теряет NH_3.

В 5–10 мл кипящей воды растворяют 5 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, в горячий раствор прибавляют 1 г NH_4Cl.

$Na_2HPO_4 + NH_4Cl + 4H_2O = NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O + NaCl$

Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы кислой двойной соли отфильтровывают. Кристаллы отжимают между листами фильтровальной бумаги. Для очистки соль растворяют примерно в равном по весу количестве горячей воды, раствор фильтруют и быстро охлаждают до 10 °С при непрерывном перемешивании. Кристаллы отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Хранят соль в плотно закрытой склянке.

4.9.11. Методы синтеза комплексных соединений

Синтез тетародано-(П)меркурат аммония

Тетародано-(II)меркурат аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ – белое, хорошо растворимое в воде вещество. На воздухе устойчив.

В 20 мл кипящей воды растворяют 3,2 г роданида аммония и прибавляют 6,4 г роданида ртути. Раствор некоторое время нагревают, охлаждают и отфильтровывают от возможного осадка сульфида ртути:

$2NH_4SCN + Hg(SCN)_2 = (NH_4)_2\,[Hg(SCN)_4]$

Фильтрат упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги или в эксикаторе над серной кислотой.

Синтез тетародано-(П)меркурата меди

Тетародано-(П)меркурат меди $Cu[Hg(SCN)_4]$ – кристаллический осадок желто-зеленого цвета. На воздухе устойчив.

В небольшом количестве воды растворяют 5–10 г тетародано-(II)меркурата аммония. Раствор подкисляют уксусной кислотой и добавляют эквивалентное количество хлорида меди (II):

$(NH_4)_2\,[Hg(SCN)_4] + CuCI_2 = Cu[Hg(SCN)_4] + 2NH_4Cl$

Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды (отмывают от иона $C1^-$) и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при 50–60 °С.

Синтез тетрародано-(II)кобальтата калия

Тетрародано-(II)кобальтат калия $K_2[Co(SCN)_4]$ – крупные темно-синие кристаллы, растворимые в амиловом спирте. При растворении в воде комплексный ион разрушается и раствор приобретает розовую окраску вследствие присутствия иона Co^{2+}.

Растворяют 8–10 г нитрата кобальта или эквивалентное количество другой соли в как можно меньшем количестве воды. Рассчитанное количество роданида калия также растворяют в малом количестве воды. Растворы сливают и оставляют на несколько часов в холодном месте.

$Co(NO_3)_2 + 4KSCN = K_2[Co(SCN)_4] + 2KNO_3$

При стоянии из насыщенного раствора выделяются кристаллы нитрата калия; их отфильтровывают и промывают 20 мл амилового спирта. Фильтрат соединяют с амиловым спиртом, переносят в делительную воронку и длительное время взбалтывают. Амиловый спирт растворяет $K_2[Co(SCN)_4]$. После отстаивания сливают слой раствора соли в амиловом спирте. К водному раствору приливают еще 10 мл амилового спирта и извлекают оставшуюся комплексную соль. Спиртовые растворы соединяют вместе и концентрируют под тягой, отгоняя амиловый спирт. Оставшуюся массу охлаждают и прибавляют 30 мл лигроина. Выделившиеся темно-синие кристаллы отсасывают и высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

Синтез гексахлоро-(IV)плюмбата аммония

Гексахлоро-(IV)плюмбат аммония $(NH_4)_2[PbCl_6]$ – желтый кристаллический порошок, в спирте не растворяется, разлагается водой с образованием темно-бурого диоксида свинца:

$(NH_4)_2[PbCl_6] + 2H_2O = PbO_2 + 2NH_4Cl + 4HCl$

Растворяют в 20 мл концентрированной соляной кислоты 1 г тонкотёртого $PbCl_2$. Раствор охлаждают до 10 °С и осторожно пропускают газообразный хлор в течение 20–30 мин. (*Работу ведут под тягой!*) Содержимое колбы время от времени взбалтывают. В колбе образуется темно-желтая жидкость – раствор гексахлорсвинцовой кислоты:

$PbCl_2 + Cl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_6]$

Если раствор непрозрачный, то его необходимо отфильтровать через стеклянный фильтр. Раствор охлаждают снегом или льдом.

В 20 мл воды растворяют 2 г NH_4Cl. Раствор хлорида аммония охлаждают до 0 °С и приливают к первоначальному раствору гексахлорсвинцовой кислоты $H_2[PbCl_6]$. Через несколько часов выпадает осадок комплексной соли $(NH_4)_2[PbCl_6]$

$H_2[PbCl_6] + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[PbCl_6] + 2HCl$

Осадок отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают при комнатной температуре. Рассчитывают практический выход.

Синтез реактива Несслера

Реактив Несслера $K_2[HgI_4] \cdot xKOH$ – щелочной раствор комплексной соли ртути $K_2[HgI_4]$ –тетрароданo-(II)меркурата калия – бледно-желтая жидкость; с ионом NH_4+ образует красно-бурый осадок. Реакция весьма чувствительна.

1. В 40 мл воды растворяют 1,8 г KI и 1 г $Hg(NO_3)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$. Смесь тщательно взбалтывают и нагревают до полной прозрачности раствора – образуется хорошо растворимая комплексная соль ртути:

$Hg(NO_3)_2 + 4KI = K_2[HgI_4]+2KNO_3$

Затем по каплям прибавляют насыщенный раствор $Hg(NO_3)_2$ до начала образования неисчезающей мути.

В другом стакане растворяют 8 г КОН или 6 г NaOH в 50 мл воды и щелочной раствор вливают в раствор комплексной соли ртути. Образуется реактив Несслера:

$K_2[HgI_4] + xKOH = K_2[HgI_4] \cdot xKOH$

К раствору добавляют еще несколько капель раствора $Hg(NO_3)_2$. Если появляется муть, то раствор отфильтровывают. Реактив Несслера хранят в темной склянке с притертой пробкой.

2. В 25 мл воды, нагретой до 80 °С, растворяют 3,8 г $Hg(NO_3)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$.

Отдельно растворяют 3,7 г KI в 25 мл воды. Растворы сливают. Образуется осадок HgI_2. Осадку дают отстояться, раствор декантируют, три раза промывают осадок холодной водой, затем к осадку прибавляют 2,5 г KI, растворенные в небольшом коли-

честве воды. К полученному раствору прибавляют концентрированный раствор КОН, охлаждают смесь и разбавляют до 100 мл. Полученный раствор фильтруют и хранят в темной склянке.

Синтез сульфата тетрамминмеди **(II)**

Сульфат тетраамминмеди (II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ – темно-синие крупные ромбические кристаллы, растворимые в воде, нерастворимые в спирте; при нагревании до 120 °С теряет воду и часть аммиака, при 260 °С теряет весь аммиак. При хранении на воздухе соль разлагается.

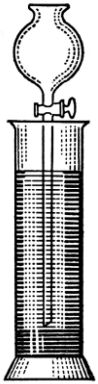


Рис. 51. Прибор для получения кристаллов сульфата тетрамминмеди (II)

В стакан с 10 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ приливают 35 мл аммиака. В цилиндр наливают приблизительно 35 мл спирта, под слой спирта с помощью воронки (рис. 51) наливают воду (слой высотой примерно 2 см), а подслой воды таким же способом – аммиачный раствор сульфата меди. Постепенно образуются крупные темно-синие кристаллы:

$$CuSO_4 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O + 3H_2O$$

Если налить спирт непосредственно на раствор соли меди, то образуются мелкие кристаллы. Раствору дают постоять. Кристаллы извлекают из цилиндра, тщательно отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают при 30–40 °С. Кристаллы хранят в плотно закрывающейся склянке.

Синтез хлорида гексаамминникеля **(II)**

Хлорид гексаамминникеля(II) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ – светло-желтый или светло-голубой гигроскопичный порошок, на воздухе частично разлагается. В холодной воде растворяется. При кипячении раствора вследствие гидролиза выпадает осадок $Ni(OH)_2$.

В возможно меньшем количестве воды растворяют 10 г $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и прибавляют 24% раствора аммиака до полного растворения выпавшего осадка гидроксида никеля. Смесь взбалтывают и оставляют стоять несколько часов. Соли никеля содержат примеси железа и других металлов. При действии аммиака образуется комплексная соль никеля $[Ni(NH_3)_6]SO_4$, а также выпадает осадок гидроксида железа и других металлов:

$NiSO_4 + 6NH_4OH = [Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O$

Раствор фильтруют. Если на поверхности фильтрата есть бурая плёнка, то раствору дают еще постоять. К прозрачному фильтрату прибавляют 5 г NH_4CI. Выпадает осадок комплексной соли – хлорида гексамминникеля (II):

$[Ni(NH_3)_6]SO_4+2NH_4Cl = [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + (NH_4)_2SO_4$

Кристаллы соли отсасывают на воронке Бюхнера, промывают аммиачным раствором хлорида аммония (5 г NH_4Cl растворяют в 25 мл аммиака), затем 2–3 раза спиртом. Кристаллы сушат при 50–60 °С. Рассчитывают выход соли.

Синтез гексанитро-(III) кобальтата натрия

Гексанитро-(III)кобальтат натрия $Na_3[Co(NO_2)_6] \cdot {}^1/_2H_2O$ – тонкий желтый порошок; он устойчив на воздухе, хорошо растворим в воде, нерастворим в спирте и эфире. Водные растворы соли неустойчивы.

1. В 5 мл воды растворяют 5 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ или соответствующее количество $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. (*Работу проводят под тягой!*) В другом стакане растворяют 15 г $NaNO_2$ в 50 мл воды. Соли растворяют при 50–60 °С. Растворы охлаждают, сливают вместе, осторожно перемешивают и приливают 5 мл 50%-ного раствора CH_3COOH. Образуется раствор гексанитро-(III)кобальтата натрия:

$CoC1_2 + 7NaNO_2 + 2CH_3COOH = Na_3[Co(NO_2)_6] + NO + + 2CH_3COONa + + 2NaCl + H_2O.$

Осадку дают постоять, затем фильтруют. Фильтрат представляет собой готовый реактив. Чтобы проверить его свойства, несколькими каплями реактива действуют на соль калия: должен выпасть желтый осадок соли гексанитро-(III)кобальтата калия-натрия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

2. В 10 мл воды при 40–50 °С растворяют 10 г $NaNO_2$. К этому раствору прибавляют 3 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, затем малыми порциями приливают 4 мл 50%-ной CH_3COOH. В полученную смесь пропускают в течение 20 мин струю воздуха для удаления оксидов азота.

Раствору дают постоять в течение 1–2 ч. Образуется осадок, состоящий из $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ так как ($NaNO_2$ содержит примесь KNO_2) и небольшого количества $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Осадок отсасывают. Основная масса соли $Na_3[Co(NO_2)_6]$ остается в растворе. Для ее осаждения к раствору прибавляют 15 мл спирта.

Соль отсасывают, промывают 10 мл спирта и 5 мл эфира и сушат на воздухе. Если соль дает мутный раствор, то полученный препарат загрязнён. Для очистки соль растворяют в полуторном количестве воды и отсасывают нерастворившуюся часть. В прозрачный раствор вливают тонкой струёй спирт, подкисленный уксусной кислотой. Выпавший осадок $Na_3[Co(NO_2)_6]$ отсасывают, еще раз промывают спиртом и эфиром и сушат при 60–70 °С. Хранят соль в тёмной, плотно закрытой склянке.

Синтез триоксалата-(III)кобальтата калия

Триоксалат-(III)кобальтат калия $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ – игольчатые кристаллы изумрудно-зелёного цвета; на свету и при нагревании разлагается. Нерастворим в спирте.

В стакан ёмкостью 250 мл приливают 125 мл воды, нагревают до кипения и растворяют рассчитанное по уравнению реакции количество щавелевой кислоты и оксалата калия. Раствор тщательно перемешивают и малыми порциями вносят примерно 6 г карбоната кобальта до прекращения выделения CO_2. Раствор охлаждают до 40 °С, при энергичном перемешивании прибавляют диоксид свинца и по каплям ледяную уксусную кислоту (количество PbO_2 и CH_3COOH рассчитывают по уравнению реакции). Красный цвет раствора через некоторое время переходит в тёмно-зелёный:

$2H_2C_2O_4 + 2CoCO_3 = 2CoC_2O_4 + 2CO_2 + 2H_2O$

$2CoC_2O_4 + 4K_2C_2O_4 + PbO_2 + 4CH_3COOH = 2K_3[Co(C_2O_4)_3] + + 2CH_3COOK + + Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O$

$2H_2C_2O_4 + 2CoCO_3 + 4K_2C_2O_4 + PbO_2 + 4CH_3COOH = 2K_3[Co(C_2O_4)_3] + + 2CH_3COOK + Pb(CH_3COO)_2 + 2CO_2 + 4H_2O$

Оставшийся осадок примесей отфильтровывают, а к фильтрату добавляют равное по объему количество спирта. Спирт осаждает комплексную соль $K_3[Co(C_2O_4)_3]$. Выпавшие зелёные кристаллы отсасывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе. Хранят соль в темных склянках с притертой пробкой.

Синтез гексагидроксо-(II)купрата бария

Гексагидроксо-(II)купрат бария $Ba_2[Cu(OH)_6]$ – светло-синий порошок; разлагается водой; не растворяется в метиловом спирте, эфире, ацетоне.

1,5 г бромида меди растворяют в 20 мл воды и смешивают с 80 мл раствора гидроксида натрия, охлаждённого до 5 °С.

$CuBr_2 + 6NaOH = 2NaBr + Na_4[Cu(OH)_6]$

Смесь нагревают до 70 °С и отфильтровывают через воронку с пористой стеклянной пластинкой от оксида меди (II), которая может образоваться в ходе реакции.

Фильтрат нагревают в колбе с обратным холодильником до 130 °С и добавляют через складчатый фильтр раствор $Ba(OH)_2$ (10 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ растворяют в 10 мл воды). Выпадает осадок гексагидроксо-(II)купрата бария:

$Na_4[Cu(OH)_6] + 2Ba(OH)_2 = Ba_2[Cu(OH)_6[+ 4NaOH$

Содержимое колбы осторожно перемешивают. Выпавший осадок быстро отфильтровывают и промывают ацетоном и эфиром. Для удаления эфира и ацетона осадок помещают в вакуум-эксикатор. Продукт хранят в плотно закрытой склянке или запаянной ампуле.

Синтез тетрагидроксо-(II)цинката натрия

Тетрагидроксо-(II)цинкат натрия $Na_2[Zn(OH)_4]$ – бесцветный кристаллический порошок, при действии воды частично гидролизуется.

В 10 мл воды растворяют 15 г едкого натра. Раствор нагревают до кипения и прибавляют 5,6 г оксида цинка.

$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$

Раствор перемешивают и фильтруют. При охлаждении фильтрата выпадают кристаллы; их отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой. Кристаллы промывают 50%-ным раствором гидроксида натрия и высушивают в эксикаторе на пористой глиняной пластинке. Хранить продукт следует в запаянной ампуле.

Выбор метода синтеза неорганических соединений в лабораторной практике определяется наличием реагентов, аппаратуры, приборов и возможностями обеспечения надлежащих условий безопасности.

Глава 5. Правила охраны труда и техники безопасности при выполнении работ по синтезу

Выполнение химических анализов и лабораторных работ по химии связано с применением ядовитых, едких, взрывчатых и огнеопасных веществ, а также высоких и низких температур. При работе в химической лаборатории следует строго соблюдать правила техники безопасности, предусмотреть всё, что может быть причиной несчастных случаев, и уметь оказать первую помощь пострадавшему.

Ожоги бывают тепловые, химические и комбинированные. Тепловые ожоги могут быть вызваны не только пламенем, накалёнными предметами, горячими жидкостями и парами, но и сильно охлаждёнными веществами (например, твёрдым CO_2, жидким азотом и т. п.).

Химичекие ожоги связаны с действием на ткани человека крепких кислот и растворов щелочей.

Комбинированные ожоги вызываются горячими кислотами, щелочами и другими химическими веществами.

Во избежание тепловых ожогов следует вливать растворы и сильно нагретые или кипящие жидкости очень осторожно, при перемешивании предварительно снимая их с плиты, чтобы предупредить возможное их вскипание, выбрасывание, попадание брызг в глаза, на лицо и одежду. Нельзя наклоняться над нагреваемой жидкостью.

При тепловых ожогах I и II степени (без нарушения кожных покровов) обожжённое место смачивают крепким раствором перманганата калия, этиловым спиртом; лучшим средством при всех тепловых ожогах (включая и ожог III степени – разрушение ткани и образование ран) является альбуцидная мазь.

Для предупреждения ожогов химическими веществами необходимо:

– переносить бутыли с кислотами и едкими жидкостями только на специальных носилках;

– содержимое бутылей переливать только с помощью сифонов или специальных опрокидывателей;

– разлив производить в вытяжном шкафу вблизи от водопроводного крана;

– концентрированную серную кислоту при разведении приливать тонкой струйкой в холодную воду, непрерывно перемешивая раствор; приливать воду в кислоту недопустимо, так как разогревшийся раствор может выплеснуться из сосуда. Нельзя приливать серную кислоту в горячую воду или концентрированную соляную кислоту;

– нейтрализацию концентрированных кислот или щелочей следует проводить после разбавления их водой;

– при разливе кислот и щелочей, их разбавлении или нейтрализации использовать индивидуальные средства защиты: защитные очки, маски из органического стекла, резиновые перчатки и т. п.

При ожогах химическими веществами необходимо промыть пораженное место в течение 2–5 мин большим количеством воды, а затем при ожогах кислотой – 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а при ожогах щелочью –3%-ным раствором уксусной или борной кислоты. При попадании едких жидкостей в рот или глаза надо немедленно промыть их в течение нескольких минут струёй воды, а затем нейтрализующими растворами.

Большой аккуратности и внимания требует работа с ядовитыми веществами, к которым относятся соли циановодородной кислоты, металлическая ртуть и ее соединения, соединения мышьяка, соли меди, бария, свинца, оксиды азота, сероводород, галогены и др. Во время работы с ядовитыми веществами катего-

рически запрещается принимать пищу и использовать химическую посуду для бытовых целей.

Необходимо всегда помнить о том, что в химической лаборатории со всеми веществами надо обращаться как с более или менее ядовитыми. Категорически воспрещается какие-либо вещества пробовать на вкус, класть на лабораторные столы продукты питания и личные вещи, оставлять реактивы и растворы без надписей.

Нюхать вещества следует осторожно, ни в коем случае не из сосуда, а направляя к себе пары или газы движением руки, разбавляя таким образом их воздухом. В тех случаях, когда в помещении создается опасная концентрация ядовитых веществ в воздухе, нужно немедленно удалить людей из помещения, проветрить его и принять меры к устранению причин отравления воздуха.

Пожары могут возникнуть при работе с горючими и легко воспламеняющимися веществами. К ним относятся многие органические растворители: эфиры, спирты, ацетон, бензол, белый и желтый фосфор, щелочные металлы (натрий, калий, литий) хранят в керосине, в случае воспламенения тушат сухим песком.

Горючие жидкости хранят в стальных сейфах вдали от огня и нагревательных приборов. Работу с ними ведут в вытяжном шкафу с хорошей вентиляцией вдали от открытого огня. В помещении, где работают с горючими жидкостями, должны быть необходимые противопожарные средства (огнетушители, ведра, ящики с песком, листовой асбест, одеяло и т. п.). Все работающие обязаны знать, где находится пожарный рукав и огнетушители и как с ними обращаться. В случае воспламенения горючей жидкости нужно прикрыть пламя мокрой тряпкой или полотенцем или засыпать его песком. Если пламя не погаснет, применять огнетушитель.

Горящие жидкости, кроме тех, которые растворимы в воде (спирт, ацетон), водой тушить нельзя.

При загорании одежды – не бежать, а гасить пламя войлоком, суконным одеялом или любой вещью из плотной ткани.

Взрывы могут возникать при неосторожной работе со взрывоопасными реагентами: хлорной кислотой $HClO_4$, бертолетовой солью $KClO_3$, пероксидом натрия Na_2O_2, нитратами и пер-

манганатами, а также при работе с баллонами, содержащими сжатые и жидкие газы. Во избежание взрывов при работе с взрывоопасными реагентами следует, соблюдать специальные меры предосторожности, которые назначаются применительно к каждому конкретному веществу. При работе с баллонами следует оберегать их толчков и нагревания. Пользоваться газом из баллона следует через редукционный вентиль, который не должен быть загрязнён жиром (смазка!), особенно при работе с кислородным баллоном (взрывоопасно!). К работе с баллонами допускаются только лица, прошедшие специальный инструктаж по технике безопасности по работе с сосудами под давлением.

Детали установок лабораторных приборов, находящиеся под вакуумом или давлением, желательно ограждать экранами или предохранительными сетками во всех случаях, когда это возможно.

Правила безопасности при работе в лаборатории

1. Вся работа должна быть предварительно тщательно спланирована студентом и одобрена преподавателем. Любое действие, особенно выполняемое впервые, обязательно согласуйте с преподавателем или лаборантом.

2. В лаборатории можно находиться только в рабочем халате из хлопковой или хлопчатобумажной ткани (но не из синтетики!).

3. Принимать пищу в лаборатории запрещается. Перед выходом из лаборатории тщательно мойте руки с мылом.

4. Не рекомендуется без необходимости покидать свое рабочее место.

5. Эксперименты проводите в защитных очках или маске.

6. Все опыты с ядовитыми, едкими, пахучими и т.п. веществами выполняйте только в вытяжном шкафу.

7. С едкими веществами работайте в очках (маске) и защитных перчатках.

8. Выделяющиеся при реакции газы и пары не нюхайте и не вдыхайте.

9. Концентрированные растворы (в первую очередь кислот) при разбавлении водой всегда приливайте к воде, а не наоборот.

10. Химические реактивы берите шпателем, ложечкой или пинцетом (но не руками!).

11. При отборе жидкостей пипетками пользуйтесь специальными грушами (пипетаторами или дозаторами).

12. Все необходимые для работы вещества и растворы готовьте до начала эксперимента.

13. Перед проведением опыта или синтеза проверяйте работу оборудования.

14. К синтезу приступайте только после одобрения преподавателем качества сборки прибора и проверки правильности подготовки исходных реагентов.

15. При проведении синтеза не оставляйте прибор без присмотра.

16. Все химические опыты и синтезы выполняйте стоя, не сидите возле работающего прибора.

17. При нагревании пробирок не направляйте отверстие пробирки на себя или соседа.

18. Не наклоняйтесь над приборами, в которых идет синтез, упаривание, сплавление, фильтрование под пониженным давлением и т.п.

19. Опасные продукты реакции сливайте только в соответствующие банки в вытяжном шкафу или нейтрализуйте.

20. Неизрасходованные реактивы ни в коем случае не высыпайте (не выливайте) обратно в материальные склянки, а сдавайте лаборанту.

Выполнение этих несложных правил должно вас обезопасить, но если несчастный случай все же произошёл, то необходимо уметь оказать первую помощь, а затем обратиться к врачу.

Правила работы с химическими реагентами

1. Твёрдые химические реактивы отбирают из банок специальными шпателями (фарфоровыми, металлическими, стеклянными, пластмассовыми), фарфоровыми ложечками или пинцетом.

2. Работу с твёрдыми щелочами (измельчение, заполнение осушительных колонок) проводят только в защитных очках и перчатках. Щелочь берут шпателем или пинцетом. Такие же меры предосторожности соблюдают и при работе с фосфорным ангидридом.

3. Для измельчения и смешения химических реактивов используют ступки. Совместное перетирание веществ позволяет получать достаточно тонкие смеси реагентов. *(Запрещается совместно перетирать окислители и восстановители во избежание взрыва.)* В фарфоровых ступках измельчают сравнительно мягкие вещества. Для перетирания очень твёрдых веществ используют агатовые ступки. Крупные куски твёрдых и прочных веществ измельчают в чугунных ступках.

4. Для загрузки твёрдых веществ в реакционные колбы применяют специальные воронки с широким горлом.

5. Жидкости переливают через химические воронки. Склянку, из которой наливают жидкость, держат этикеткой к руке во избежание ее загрязнения и порчи.

6. Крышки и пробки от банок с реактивами кладут на стол в перевернутом виде.

7. Неизрасходованные реактивы ни в коем случае не высыпают (не выливают) обратно в банки, их надо сдавать лаборантам.

8. Все синтезированные препараты сдают преподавателю.

9. При проведении качественных опытов сухое вещество берут в количестве, закрывающем дно пробирки, а раствор – около 1–2 мл.

Приложение 1
Учебно-методический комплекс дисциплины «Неорганический синтез»

Пояснительная записка

Курс неорганического синтеза при подготовке бакалавра и специалиста решает следующие основные задачи:

– закрепить и расширить теоретические знания, полученные при изучении курсов «Неорганическая химия», «Физическая химия» и «Аналитическая химия»;

– обучить студентов практическим умениям и навыкам по синтезу различных классов неорганических соединений в условиях вузовской лаборатории на простейших приборах, установках;

– познакомить с основными методами очистки и хранения веществ, важнейшими лабораторными приёмами;

– закрепить навыки соблюдения техники безопасности при работе в химической лаборатории;

– научить проводить расчёты, определять выход продукта, затраты на его получение.

Для направления подготовки «Химия» и специальности «Фундаментальная и прикладная химия» учебным планом предусмотрены:

– теоретическая часть;

– практические работы по синтезу неорганических веществ;

– контрольные курсовые и выпускные квалификационные работы со студентами.

На лекциях рассматриваются теоретические основы получения неорганических соединений, общие закономерности и частные особенности протекания этих процессов, даются сведения о лабораторных приемах и наиболее распространенных методах синтеза, очистки и контроля за чистотой вещества.

Практические работы курса включают в себя основные методы синтеза, которые используют при получении неорганических соединений в лабораторных условиях. Студенты индивидуально выполняют различные синтезы по получению металлов,

неметаллов, оксидов, гидроксидов, солей, в том числе некоторых солей на примере минеральных удобрений проводят качественный и количественный химический анализ по установлению состава полученного соединения.

Порядок выполнения работ соответствует правилу «от простого к сложному»: студент должен получить оксид металла, из него гидроксид и различные типы солей. Ошибка в одном синтезе может повлечь за собой ошибку в другом, это требует от студентов тщательной работы по отбору методики синтеза и аккуратности в его проведении.

Заключительное занятие предлагается провести в виде контрольного синтеза. Студент решает теоретическую задачу, самостоятельно выполняет синтез, определяет методами качественного и количественного анализа состав синтезированного вещества.

В лабораторных журналах записываются физико-химические свойства получаемого соединения, основное содержание методики синтеза, уравнение реакции, результаты расчётов, техника безопасности, эколого-экономическое обоснование, литература.

Отчет студента по контрольному синтезу завершается зачётом.

ПРОГРАММА

1. Введение

Значение неорганического синтеза в производстве, науке, технике. Роль синтетической неорганической химии в создании материалов с заданными свойствами.

2. Основы теории неорганического синтеза

Факторы, определяющие возможность протекания реакций и скорость химических реакций в различных фазах. Синтез в органических растворителях, синтез в сжиженных газах.

3. Основные типы реакций, используемые в неорганическом синтезе: окислительно-восстановительные, двойного обмена, присоединения, разложения.

Окислительно-восстановительные реакции в синтезе металлов, неметаллов, оксидов, гидроксидов, некоторых солей.

Реакции двойного обмена с образованием труднорастворимых и газообразных веществ.

Получение соединений с использованием ионного обмена.

Реакции присоединения при получении двойных солей, кристаллогидратов, комплексных соединений.

Твёрдофазные реакции в неорганическом синтезе.

4. Основные приёмы, методы очистки неорганических веществ и способы их хранения

Кристаллизация, ионный обмен, химические методы очистки, экстракция, дистилляция, зонная плавка, изотермическая перегонка, возгонка.

Меры безопасности при работе с неорганическими веществами (щелочные металлы, щелочи, кислоты, ядовитые вещества). Несовместимые химические соединения, правила хранения. Правила утилизации отходов и вредных веществ.

5. Типовые методы получения веществ

Общие способы получения металлов

Физико-химическая характеристика металлов. Особенности синтеза металлов в лабораторных условиях.

Восстановление металлов из оксидов и солей, получение металлов электролизом растворов и расплавов, термическим разложением галогенидов и других соединений.

Общие способы получения неметаллов

Физико-химическая характеристика неметаллов. Особенности синтеза неметаллов в лабораторных условиях.

Получение неметаллов электролизом растворов и расплавов солей и кислот, синтез неметаллов в окислительно-восстановительных средах.

Синтез оксидов

Физико-химическая характеристика оксидов. Особенности синтеза оксидов в лабораторных условиях.

Окисление металлов и неметаллов, термическое разложение соединений. Получение низших, промежуточных и высших оксидов.

Синтез гидроксидов

Физико-химическая характеристика гидроксидов. Особенности синтеза гидроксидов в лабораторных условиях.

Получение оснований

Растворение оксидов в воде. Осаждение гидроксидов взаимодействием щелочей с растворами солей. Электролиз водных растворов солей щелочных металлов.

Получение кислот

Вытеснение летучих кислот из солей менее летучими кислотами, вытеснение кислот из их солей кислотами, образующими с катионами этой соли нерастворимые соединения. Окисление неметаллов в водных растворах сильными окислителями.

Синтез карбонилов, гидридов, нитридов, карбидов металлов

Синтез из простых и сложных веществ, кислотный гидролиз, восстановление галогенидов металлов гидридами.

Синтез солей

Классификация. Физико-химическая характеристика солей. Характеристика сырья, приёмы подготовки его к синтезу соли.

Синтез основных, кислых, средних, двойных солей на примере солей магния и солей некоторых минеральных удобрений. Действие кислот на оксиды и гидроксиды. Получение солей в растворах за счет обменных реакций. Взаимодействие кислот с металлами. Взаимодействие оксидов друг с другом при нагревании.

Синтез комплексных соединений

Получение комплексных соединений электролитов (катионных и анионных) и неэлектролитов – внутрикомплексных веществ.

Диаграммы состояния двойных, тройных, четверных систем в неорганическом синтезе.

Объем дисциплины «Неорганический синтез»
и виды учебной работы

Виды учебной работы	Общий объем, час (по уч. плану)		Семестр, час	
	очная	заочная	5 семестр, очная	7 семестр заочная
Трудоемкость (по уч. плану)	132		132	
Аудиторные занятия	66		66	
Лекции	12		12	
Лабораторные, практические занятия	54		54	
Семинарские занятия				
Самостоятельная работа студентов	66		66	
Виды контроля			зачёт	

Тематический план прохождения дисциплины
«Неорганический синтез»

№ п/п	Разделы, основные темы дисциплины	Часы			
		Лекции	Семинары	Лабораторные и практические занятия	Самостоятельная работа
1.	Введение. Техника безопасности. Оборудование, химическая посуда. Лабораторные приёмы, используемые в синтезе.			2	

№ п/п	Разделы, основные темы дисциплины	Часы			
		Лекции	Семинары	Лабораторные и практические занятия	Самостоятельная работа
2.	Основы теории неорганического синтеза. Синтез в органических растворителях. Синтез в сжиженных газах. Синтез соединений в твёрдой фазе при высоких температурах.	2			4
3.	Основные типы реакций, используемые в неорганическом синтезе.	2			2
4.	Решение задач на выход продукта, по приготовлению растворов, экономическому обоснованию, термохимическим расчётам.			2	2
5.	Приготовление растворов различных концентраций, буферных растворов и индикаторов.			2	2
6.	Основные приемы и методы очистки неорганических веществ и их правила хранения.	2		6	
7.	Типовые методы получения веществ: – синтез металлов; – синтез неметаллов; – синтез оксидов; – синтез гидроксидов; – синтез различных типов солей и некоторых минеральных удобрений; – синтез комплексных соединений;	6		 6 6 4 6 8 6	 6 6 6 6 6 6
8.	Контрольный синтез, зачёт			6	20
	Итого:	12		54	66

Подготовка к контрольному синтезу включает описание физико-химических характеристик получаемого вещества, методики синтеза с обоснованием экологических, экономических аспектов, техники безопасности, составление схемы синтеза и проведение расчётов по выходу продукта, исходя из полученного задания, а также подготовка к качественному и количественному анализу.

Контрольный синтез проводится на занятии. Студент синтезирует соединение, выполняет качественный и количественный анализ, устанавливает по данным химического анализа состав и формулу полученного соединения.

Методическое обеспечение дисциплины «Неорганический синтез»

Задание к выполнению практических работ

№ п/п	Тема занятия	Задание
1.	Техника безопасности. Оборудование, химическая посуда. Лабораторные приемы, используемые в синтезе. (2 часа)	1. Особенности техники безопасности в лаборатории неорганического синтеза. 2. Приёмы работы с приборами и оборудованием при синтезе веществ. 3. Подготовка комплекта индивидуальной химической посуды для неорганического синтеза.
2.	Основные приёмы и методы очистки неорганических веществ и их правила хранения. (6 часов)	1. Провести очистку хлорида натрия методом высаливания. 2. Провести очистку хлорида натрия или сульфата меди методом перекристаллизации. 3. Провести очистку борной кислоты методом перекристаллизации. 4. Провести очистку воды методом дистилляции, перегонки.

№ п/п	Тема занятия	Задание
3.	Решение задач на выход продукта, по приготовлению растворов, экономическому обоснованию, термохимическим расчётам. (2 часа)	1. Растворы. Способы выражения концентрации растворов. 2. Теоретический и практический выход продукта. 3. Законы термохимии в неорганическом синтезе.
4.	Приготовление растворов различных концентраций, буферных растворов и индикаторов. (2 часа)	1. Приготовить растворы солей, кислот и гидроксидов с молярной, нормальной и процентной концентрацией из твердых веществ и концентрированных растворов. 2. Приготовить 0,01 н раствор трилона Б. Определить его титр по сульфату магния.
5.	Типовые методы получения веществ. Синтез металлов. (6 часов)	1. Синтез меди восстановлением из раствора (0,2 г). 2. Синтез хрома алюмотермией (1,5 г). 3. Синтез никеля электролизом (0,5 г). 4. Синтез свинца восстановлением углем (1 г). 5. Синтез кадмия восстановлением цинком (1,5 г). 6. Синтез железа восстановлением алюминием (1 г).
6.	Типовые методы получения веществ. Синтез неметаллов. (6 часов)	1. Синтез бора восстановлением магнием, алюминием (1 г). 2. Синтез йода окислением йодида калия (0,3 г). 3. Синтез брома из бромида калия (0,1 г). 4. Синтез кремния восстановлением магнием, алюминием (0,5 г).

№ п/п	Тема занятия	Задание
7.	Типовые методы получения веществ. Синтез оксидов. (4 часа)	1. Синтез 0,5 г оксида меди (II); 2. Синтез 0,5 г оксида хрома (III); 3. Синтез 0,5 г оксида свинца (II); 4. Синтез 0,5 г оксида марганца (IV); 5. Синтез 0,5 г оксида цинка (II); 6. Синтез 0,5 г оксида кадмия (II); 7. Синтез 0,5 г оксида магния (II); 8. Синтез 0,5 г оксида кальция (II).
8.	Типовые методы получения веществ. Синтез гидроксидов. (6 часов)	1. Синтез 1,5 г гидроксида калия; 2. Синтез 1,5 г гидроксида алюминия; 3. Синтез 1,5 г гидроксида магния; 4. Синтез 1,5 г гидроксида кальция; 5. Синтез 1,5 г гидроксида кадмия; 6. Синтез 1,5 г азотной кислоты; 7. Синтез 1,5 г соляной кислоты; 8. Синтез 1,5 г ортофосфорной кислоты; 9. Синтез 1,5 г ортоборной кислоты; 10. Синтез 1,5 г кремневой кислоты.
9.	Типовые методы получения веществ. Синтез различных типов солей на примере соединений магния и минеральных удобрений. (8 часов)	Синтез 2 г соли: – хлорида магния; – основного карбоната магния; – гидрокарбоната магния; – двойной соли сульфата магния и калия; – сульфата магния; – ацетата магния; – фосфата магния – нитрата аммония; –сульфата аммония; – хлорида аммония; – нитрата калия; – гидрофосфата калия; – дигидрофосфата калия.

№ п/п	Тема занятия	Задание
10.	Типовые методы получения веществ. Синтез комплексных соединений. (6 часов)	Получить из сульфата кадмия по 2 г комплексных солей: 1. $[Cd(NH_3)_6]Cl_2$; 2. $[Cd(NH_3)_6]SO_4$; 3. $[Cd(NH_3)_6](NO_3)_2$; 4. $[Cd(NH_3)_6](OH)_2$; 5. $K_2Cd(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ 6. $Ba[Cd(OH)_4] \cdot nH_2O$ 7. $[Cd(H_2O)_6]Cl_2$.
10	Контрольный синтез. (6 часов)	Задания на контрольный синтез приведены ниже.

Темы контрольного синтеза

1. $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow NH_4[FeCl_4]$
2. $Cu \rightarrow CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl$
3. $Ni \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$
4. $Cr \rightarrow CrCl_3 \cdot KCl$
5. $Cu \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$
6. $Fe \rightarrow FeCl_3 \rightarrow KFeCl_4$
7. $ZnO \rightarrow Na_2ZnCl_4$
8. $CrO_3 \rightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7$
9. $CdO \rightarrow Cd(ClO_4)_2$
10. $KCrCl_4 \rightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7$
11. $CrCl_3 \rightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7$
12. $2NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 24H_2O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$
13. $NiSO_4 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]SO_4$
14. $Cu \rightarrow CuCl_2 \rightarrow CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl$
15. $Fe \rightarrow FeCl_3 \rightarrow K_3[Fe(C_2O_4)_3]$
16. $Zn \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow (NH_4)_2[Zn(SO_4)_2]$
17. $Pb \rightarrow PbCl_2 \rightarrow K_2[PbCl_4]$
18. $ZnO \rightarrow ZnCl_2 \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$
19. $Pb \rightarrow PbI_2 \rightarrow (NH_4)_2[PbI_4]$

20. $MnO_2 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow KMnO_4$
21. $CrO_3 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7$
22. $CaO \rightarrow CaCl_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$
23. $I_2 \rightarrow KI \rightarrow KI_3 \cdot H_2O$
24. $Ni \rightarrow NiCl_2 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$
25. $ZnCl_2 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]Cl_2 \rightarrow Zn(OH)_2$
26. $Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3$
27. $FeCl_2 \rightarrow K_4[Fe(CNS)_6]$
28. $FeSO_4 \rightarrow (NH_4)_2Fe(SO_4)_2$
29. $H_3PO_4 \rightarrow NaHPO_4$
30. $Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
31. $NiSO_4 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$
32. $CoCl_2 \rightarrow Na_3[Co(NO_2)_6]$
33. $Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \quad Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$
34. $FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2NH_4Fe(SO_4)_2 \quad 12H_2O$
35. $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$
36. $CrCl_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
37. $ZnCl_2 \rightarrow K_2[ZnCl_4] \rightarrow K_2[Zn(OH)_4]$
38. $Co(NO_3)_2 \rightarrow K_2[Co(OH)]_4 \rightarrow K_2Co(SCN)_4$
39. $NiSO_4 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]SO_4 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$
40. $CoCl_2 \rightarrow Na_2[Co(OH)_4] \rightarrow Na_3[Co(NO_3)_6]$
41. $MgO \rightarrow MgSO_4 \rightarrow MgCl_2$
42. $CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow CaSO_4$
43. $ZnO \rightarrow ZnCl_2 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]Cl_2$
44. $NH_4OH \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow (NH_4)_2[Cd(NO_3)_4]$
45. $H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$
46. $K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow CrCl_3$
47. $FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$
48. $H_3BO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
49. $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
50. $CuSO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow Cu(OH)_2$
51. $Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \rightarrow Na_2S_4O_6$
52. $CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
53. $CuSO_4 \rightarrow (CuOH)_2CO_3 \rightarrow Cu(CH_3COO)_2$
54. $Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow Na_2Cu(NO_3)_4$
55. $K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow CrCl_3 \cdot 6H_2O$

56. $CdSO_4 \rightarrow Cd(OH)_2 \rightarrow [Cd(NH_3)_6]Cl_2$
57. $CaSO_4 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow Ca(OH)_2$
58. $Na_2CO_3 \rightarrow NaOH \rightarrow NaNO_3$
59. $Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow K_2Zn(OH)_4$
60. $Mg(NO_3)_2 \rightarrow MgO \rightarrow MgSO_4$
61. $Mg(NO_3)_2 \rightarrow MgO \rightarrow MgCl_2$
62. $CaSO_4 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2$
63. $CaSO_4 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(CH_3COO)_2$
64. $CdSO_4 \rightarrow Cd(OH)_2 \rightarrow Cd(NO_3)_2$
65. $NH_4Cl \rightarrow NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$
66. $H_3PO_4 \rightarrow KH_2PO_4 \rightarrow K_2HPO_4$
67. $Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$
68. $NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$
69. $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_4NO_3$
70. $NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_3$

Тематика для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Неорганический синтез»

1. Классификация, номенклатура основных классов неорганических соединений.
2. Физико-химическая характеристика металлов, неметаллов, оксидов, гидроксидов и солей.
3. Основные методы и приёмы очистки веществ.
4. Особенности хранения особо опасных неорганических веществ в химической лаборатории.
5. Охладительные смеси, применяемые для синтеза неорганических соединений.
6. Основные приемы сушки веществ.
7. Характеристика двойных, тройных и четверных систем. Использование диаграмм состояния систем в неорганическом синтезе.
8. Документальное оформление технологического процесса (на примере конкретного вещества).
9 . Особенности процессов производства, хранения и транспортирования синтезированных продуктов (на примере конкретного вещества).

Варианты проверочных работ по неорганическому синтезу

Вариант № 1

1. Можно ли, использовать серную кислоту для получения CO_2 из карбоната кальция, а также для получения H_2 действием на нее свинцом.

2. Какими способами получают йод в лаборатории? Напишите уравнения реакции.

3. Какие способы получения металлов Вы знаете, перечислите их, укажите какими из этих способов пользуются при получении металлов (по ряду активности). Каким способом получают алюминий в промышленности. Опишите химизм.

4. На складе есть KCl, $NaClO_3$, $KMnO_4$, HCl, H_2SO_4 какие из них можно использовать для получения Cl_2. Напишите уравнения реакций.

Вариант № 2

1. Какими способами получают хлор в промышленности и в лаборатории? Напишите уравнения реакций.

2. Какими реактивами можно осушить газ H_2S, если в лаборатории имеются: H_2SO_4, HCl, H_2O, KOH, HNO_3.

3. На складе имеется следующее сырье: FeO, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, FeS, $Fe(NO_3)_3$, напишите уравнения реакций получения железа характерными способами для данного сырья.

4. На складе есть $KMnO_3$, MnO_2, $KClO_3$, BaO_2, HgO. Какие из них можно использовать для получения O_2. Напишите уравнения реакций.

Вариант № 3

1. Какими способами в лаборатории можно получить H_2S. Напишите уравнения реакции.

2. Какими из имеющихся реактивов можно осушить полученный хлор: H_2O, NaOH, HCl, H_2SO_4, HNO_3.

3. На складе имеются следующее сырье: Pb_3O_4, PbS, $PbCl_2$, PbO_2, $Pb(NO_3)_2$, напишите уравнения реакций получения свинца характерными способами для данного сырья.

4. На складе есть KBr, $KBrO_3$, MnO_2, $KMnO_4$, H_2SO_4, KCl как из них можно получить Br_2. Напишите уравнения реакции.

Вариант № 4

1. Напишите уравнения реакций получения O_2 в лаборатории и в промышленности.

2. Какими реактивами можно осушать NH_3? Если в лаборатории имеются: H_2O, NaOH, HCl, H_2SO_4, P_2O_5.

3. На складе имеются следующее сырье: CdO, CdS, $CdCl_2$, $CdSO_4$, $Cd(NO_3)_2$, напишите уравнения реакций получения кадмия характерными способами для данного сырья.

4. На складе есть реактивы $KMnO_4$, MnO_2, $KClO_3$, HCl как из них можно получить Cl_2. Напишите уравнения реакций.

Вариант № 5

1. Какие из газов CH_4, H_2Se, CO_2, NH_3, H_2S нельзя осушать пропусканием через концентрированную H_2SO_4. Объясните почему, составьте уравнения реакций.

2. Напишите уравнения реакций получения бора в лаборатории.

3. На складе имеются следующее сырье: Cr_2O_3, Cr_2S_3, $CrCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, $Cr(NO_3)_3$, напишите уравнения реакций получения хрома способами характерными для данного сырья.

4. На складе есть KJ, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, H_2SO_4, HJ какие из них можно использовать для получения J_2. Напишите уравнения реакций.

Вариант № 6

1. Напишите уравнения реакций получения брома в лаборатории. Какие меры техники безопасности следует при этом соблюдать?

2. Какими их имеющихся реактивов можно осушать хлороводород: H_2O, NH_4OH, HCl, H_2SO_4, P_2O_5.

3. Какие способы получения металлов Вы знаете, перечислите их, укажите какими из этих способов пользуются при получении металлов (по ряду активности). На складе есть сырье: NiS, $Ni(CO)_4$, $Ni(NO_3)_2$, $NiCl_2$, $NiSO_4$. Напишите уравнения реакций получения никеля способами характерными для данного сырья.

4. На складе есть реактивы $KMnO_4$, MnO_2, $KClO_3$, HCl получить из них Cl_2. Напишите уравнения реакций.

Вариант № 7

1. Напишите уравнение реакций получения H_2 в лаборатории и в промышленности.

2. Какими реактивами можно осушать NH_3? Если в лаборатории имеются: H_2O, KOH, H_2SO_4, P_2O_5, $CaCl_2$, H_3PO_4.

3. На складе имеется следующее сырье: CuS_2, $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, CuO. Напишите уравнения реакций получения меди, характерными способами для данного сырья.

4. На складе есть KNO_3, KNO_2, NH_4NO_3, NH_4NO_2, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ какие из них можно использовать для получения N_2. Напишите уравнения реакции.

Вариант № 8

1. Какими способами получают SO_2 в промышленности и в лаборатории? Напишите уравнения реакций.

2. Какими из имеющихся реактивов можно осушать бромоводород: H_2O, NH_4OH, HCl, H_2SO_4, P_2O_5, $CaCl_2$.

3. На складе имеются следующее сырье: Fe_3O_4, $FeSO_4$, $FeCl_2$, FeS_2, $Fe(NO_3)_2$, напишите уравнения реакций получения железа способами характерными для данного сырья.

4. На складе есть различные металлы, кислоты, гидроксиды. Напишите уравнения реакций получения из них H_2.

Вариант № 9

1. Какими способами получают азот в лаборатории и в промышленности Напишите уравнения реакции.

2. Какими реактивами можно осушать NH_3, если в лаборатории имеются: H_2O, NaOH, HCl, H_2SO_4, P_2O_5.

3. На складе имеется следующее сырьё: NH_4OH, NH_3, KNO_3, $NaNO_3$, $(CaNO_3)_2$ Напишите уравнения реакций получения аммиачной селитры способами, характерными для данного сырья.

4. Напишите уравнения реакций получения аммиака с участием следующих соединений: $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, NH_4Cl.

Темы курсовых и выпускных квалификационных работ

1. Синтез комплексных соединений методом растворимости в изотермических условиях.
2. Изучение тройных водных систем методом перекристаллизации.
3. Изучение свойств твердых фаз методом микроскопии.
4. Изучение плотности, вязкости насыщенных растворов в изотермических условиях тройных систем.
5. Определение состава, строения комплексного соединения методами химического анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии.
6. Спектральные методы анализа комплексных соединений.
7. Определение аммиака, нитратов, нитритов и общего азота в компонентах природной среды.

Вопросы к зачёту по дисциплине «Неорганический синтез»

1. Значение неорганического синтеза в производстве, науке, технике. Роль синтетической химии в создании материалов с заданными свойствами.
2. Основы теории неорганического синтеза. Факторы, определяющие возможность протекания реакции в случае синтеза неорганических веществ.
3. Использование законов термодинамики в неорганическом синтезе. Примеры.
4. Критерии самопроизвольного протекания процессов химических реакций в неорганическом синтезе.
5. Факторы, определяющие скорость химических реакций в различных фазах неорганического синтеза.
6. Условия синтеза неорганических соединений в газовой фазе.

7. Гетерогенные каталитические реакции в неорганическом синтезе. Понятие катализатора, промотора или модификатора, носителя или инертной добавки. Факторы, влияющие на эффективность работы катализаторов.

8. Условия синтеза неорганических веществ в жидкой фазе.

9. Условия синтеза неорганических веществ из расплавов. Диаграммы состояния систем простого эвтонического типа, с образованием конгруэнтно и неконгруэнтно плавящихся соединений.

10. Условия синтеза неорганических веществ в твёрдой фазе, роль процесса диффузии, поверхности соприкосновения, дисперсности, упорядоченности кристаллической решетки.

11. Факторы, влияющие на синтез в случае гетерогенных равновесий в системах: твердое тело – газ, жидкость – газ, жидкость – твердое тело.

12. Основные типы реакций, используемые в неорганическом синтезе: окислительно-восстановительные, двойного обмена, присоединения, разложения.

13. Диаграммы состояния тройных систем простого эвтонического типа. Применение диаграмм состояния в неорганическом синтезе.

14. Диаграммы состояния тройных систем с образованием конгруэнтно и неконгруэнтно плавящихся соединений. Использование диаграмм состояния в неорганическом синтезе.

15. Окислительно-восстановительные реакции в неорганическом синтезе. Какие из них легче осуществимы?

16. Реакции двойного обмена в неорганическом синтезе с образованием труднорастворимых соединений, газообразных веществ, реакций нейтрализации.

17. Реакции присоединения в неорганическом синтезе двойных солей кристаллогидратов, комплексных соединений.

18. Реакции термического разложения в неорганическом синтезе.

19. Основные приемы и методы очистки и хранения веществ.

20. Суть метода перекристаллизации. Для каких веществ применим метод?

21. Суть метода высаливания. В каких случаях применим этот метод? Его преимущества и недостатки.

22. Суть политермической перекристаллизации. Примеры.

23. На каких свойствах основан метод очистки веществ кипячением из растворов с металлами, гидроксидами, сульфидами.

24. Применение ионно-обменных реакций для очистки веществ. Какие факторы влияют на выбор сорбентов.

25. Химические методы очистки веществ.

26. Суть экстракционного метода очистки веществ. Примеры экстрагентов и экстракционных систем.

27. Основные виды дистилляции: перегонка, ректификация, молекулярная дистилляция, их суть и применения.

28. Общие способы получения металлов. Примеры типичных методов синтеза для всего ряда активности металлов.

29. Суть процесса металлотермии при получении металлов. Металлы – восстановители используемые в синтезе металлов. Для получения каких металлов применим этот метод.

30. Суть процесса пирометаллургии при получении металлов. Для получения каких металлов применим данный метод.

31. Суть метода гидрометаллургии. Какие восстановители применимы в этом методе. Для синтеза каких металлов применим этот метод.

32. Электрохимические способы получения металлов. Электролиз расплавов и растворов. Для синтеза каких металлов применим этот метод.

33. Получение металлов методом термического разложения. Примеры. Для синтеза каких металлов применим этот метод.

34. Общие способы получения неметаллов. Примеры типов реакций и условий их осуществления.

35. Способы получения водорода в промышленности и в лаборатории.

36. Способы получения галогенов в промышленности и в лаборатории.

37. Способы получения кислорода в промышленности и в лаборатории.

38. Способы получения азота в промышленности и в лаборатории.

39. Способы получения серы, селена, теллура в промышленности и в лаборатории.

40. Способы получения фосфора, углерода, кремния, бора в промышленности и в лаборатории.

41. Классификация, физико-химическая характеристика и основные способы получения оксидов.

42. Синтез оксидов металлов и неметаллов.

43. Классификация, физико-химическая характеристика и основные способы получения гидроксидов.

44. Синтез кислот. Типичные реакции, условия их осуществления.

45. Синтез оснований. Типичные реакции, условия их осуществления.

46. Классификация, физико-химическая характеристика и основные способы получения солей

47. Синтез средних солей.

48. Синтез кислых, основных, смешанных солей и оксосолей.

49. Синтез двойных солей, синтез квасцов.

50. Классификация, физико-химическая характеристика, тип химической связи роль лигандов, значение заряда иона комплексообразователя и координационной емкости в процессах синтеза комплексных соединений.

51. Основные способы синтеза комплексных соединений. Какие факторы, условия и особенности следует учитывать при синтезе комплексных соединений.

52. Условия синтеза аквакомплексов и аммиакатов.

53. Условия синтеза гидроксолей, ацидокомплексов полигалогенидов.

54. Условия синтеза гидридов, нитридов, силицидов, карбидов, баридов и карбонилов.

55. Способы получения минеральных удобрений на примере аммонийных и фосфорсодержащих соединений.

При подготовке учебного пособия использована литература:

1. Руководство по неорганическому синтезу. В 6-ти томах. Перевод с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 320 с.

2. Якимов М. А. Основы неорганического синтеза. Учебное пособие. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1978. 136 с.

3. Леснова Е. В. Практикум по неорганическому синтезу. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1977. 168 с.

4. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В. А. Алёшин, К. М. Дунаева, А. И. Жиров и др.; / Под ред. Ю. Д.Третьякова. М.: Издательский центр «Академия», 2004. 384 с.

5. Воробьёва Н. А., Мурыгина Н. Г., Мансуров Г. Н. Руководство к выполнению работ по неорганическому синтезу. М.: МОПИ имени Н. К. Крупской, 1988. 80 с.

6. Ключников Н. Г. Практикум по неорганическому синтезу. М.: Просвещение, 1979. 315 с.

7. Ключников Н. Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1988. 351 с.

8. Методическое руководство по неорганическому синтезу. Часть 1. / Под ред. К. Н. Семененко. М.: МГУ, 1971.

9. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.

10. Михеева В. И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: «Наука», 1975.272 с.

11. Киргинцев А. В., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Изд-во «Химия», 1972. 248 с.

12. Слободчиков А. М., Ашихмина Т. Я. Исследование водно-солевых систем методом растворимости. Учебное пособие. Киров: Кировский пединститут, 1993. 123 с.

13. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие / Под ред. В. П. Зломанова. М.: МГУ, 1994. 320 с.

14. Аликберова Л. Ю., Лидин Р. А., Молочко В. А., Логинова Г. П. Практикум по общей и неорганической химии: Уч. пособие. М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2004. 320 с.

15. Степин Б. Д., Горштейн И.Г., Блюм Г. З. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: «Химия», 1969. 480 с.

16. Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М., 1981.

17. Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Глубокая очистка веществ. М., 1974. 291 с.

18. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 407 с.

19. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2003. (табл. 44, стр.72).

20. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов / Под ред. Р. А. Лидина. М.: Химия, 1996. 480 с.

21. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. Ч. II. Учебник. М.: Изд-во МГУ, 1994. 624 с.

22. Прикладной химический анализ: Практическое руководство / Под ред. Т. Н. Шеховцовой, О. А. Шпигуна, М. В. Попика. М.: Изд-во МГУ, 2010. 456 с.

23. Тикавый В. Ф., Адамович Т. П., Васильева Г. И., Улазова А. Р. Практикум по неорганической химии. Минск: Вышэйш школа, 1969. 244 с.

24. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М., «Высшая школа», 1965. 332 с.

25. Методы обнаружения и разделения элементов / Под ред. И. П. Алимарова. М.: МГУ, 1984. 208 с.

26. Петрашель В. И. Качественный химический анализ. М.: Изд-во Госхимиздат, 1948. 572 с.

27. Мурашова В. И., Тананаева А. Н., Ховякова Р. Ф. Качественный химический дробный анализ. М.: Изд-во Химия, 1976. 280 с.

28. Жук Н. А., Ванчикова Е. В. Качественный анализ водных систем на присутствие катионов и анионов (кислотно-щелочной метод). Сыктывкар, 2012. 262 с.

29. Мельников Е. Я., Салтанова В. П., Наумова А. М., Блинова Ж. С. технология неорганических веществ и минеральных удобрений. М.: Химия, 1983. 432 с.

30. Соловьев Ю. И. Николай Семенович Курнаков. (Науч.-биогр. сер.) М.: Наука, 1986. 270 с.

31. Курнаков Н.С. Избранные труды, т. 1. 595 с.; т. 2. 611 с.; т. 3. 567 с. М.: Изд-во АН СССР, 1960–1963.

32. Николай Семенович Курнаков. В кн.: Балезин С. А., Бесков С. Д. Выдающиеся русские ученые-химики. М.: Просвещение, 1972. с. 138–147.

33. Клочко М. А. Николай Семенович Курнаков. Книга для чтения по химии, ч. 2. М.: Учпедгиз, 1961. с. 95–102.

34. Николай Семенович Курнаков. В кн.: Люди русской науки. М.: Физматгиз, 1961. с. 546–555.

35. Кузнецов В. И. Выдающийся советский физикохимик Н. С. Курнаков; Новое в жизни, науке, технике. М.: Знание, 1982. 63 с.

36. Николай Семенович Курнаков в воспоминаниях современников и учеников. Отв. ред. О. Е. Звягинцев. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 99 с.

37. Соловьев Ю. И., Звягинцев О. Е. Николай Семенович Курнаков: Жизнь и деятельность. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 205 с.

38. Николай Семенович Курнаков – основоположник физико-химического анализа. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1960. 35 с.

39. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / М. Е. Иванов, В. М. Олевский, Н. Н. Поляков и др. М.: Химия, 1990. 288 с.

40. Общая химическая технология. В 2-частях / Под ред. И. П. Мухленова. Учебник для вузов. 4. II. Важнейшие химические производства. Издание 3-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1977. 288 с.

41. Мельников Е. Я., Салтыкова В. П., Наумова А. М., Блинова Ж. С. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений. М.: Химия, 1983. 432 с.

Приложение 2
Групповые реагенты катионов

Таблица 1

Групповые реагенты катионов первой аналитической группы Ag^+ Pb^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$

Реагент	Катионы		
	Ag^+	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}
HCl	AgCl белый	$PbCl_2$ белый	Hg_2Cl_2 белый
H_2SO_4	Ag_2SO_4 белый	$PbSO_4$ белый	$PbSO_4$ белый
K_2HPO_4	Ag_3PO_4 желтый	$Pb_3(PO_4)_2$ белый	
KOH	AgOH белый, разлагается до Ag_2O бурый	$Pb(OH)_2$ белый	Hg_2O черный
NH_4OH (избыток)	$[Ag(NH_3)_2]^+$ бесцветный	$Pb(OH)_2$ белый	$[NH_2HgO]NO_3$+Hg черный
$SnCl_2$+HCl	Ag черный	$PbCl_2$ белый	Hg_2Cl_2+Hg белый, чернеющий
KI	AgI желтый	PbI_2 желтый	Hg_2I_2 зеленый
Na_2S	Ag_2S черный	PbS черный	HgS, Hg черный

Таблица 2

Групповые реагенты катионов второй аналитической группы – Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

Реагент	Катионы		
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
H_2SO_4,C_2H_5OH	$BaSO_4$ белый	$SrSO_4$ белый	$CaSO_4$ белый
$CaSO_4$	$BaSO_4$ белый	$SrSO_4$ белый	
Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$	$BaCO_3$ белый	$SrCO_3$ белый	$CaCO_3$ белый
K_2CrO_4	$BaCrO_4$ желтый	$SrCrO_4$ желтый	
$K_2Cr_2O_7$, CH_3COONa	Ba CrO_4 желтый		
$(NH_4)_2C_2O_4$	BaC_2O_4 белый	SrC_2O_4 белый	CaC_2O_4 белый
$K_4[Fe(CN)_6]$, NH_4C1 при нагревании	$(NH_4)_2Ba[Fe(CN)_6]$ белый		$(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$ белый
$Na_2C_6O_6$	BaC_6O_6 красно-бурый	SrC_6O_6 красно-бурый	
H_2SO_4 (микрокристаллоскопическая реакция)	$BaSO_4$ мелкие кристаллы	$SrSO_4$ мелкие кристаллы	$CaSO_4$ $2H_2O$ игольчатые кристаллы
$Cu(NO_3)_2$, CH_3COOH, KNO_2 (микрокристаллоскопическая реакция)	зеленые кристаллы	сине-зеленые кубические кристаллы	зеленые кристаллы
Реакция окрашивания пламени	желто-зеленое	карминово-красное	кирпично-красное

Таблица 3

Групповые реагенты катионов и анионов третьей аналитической группы – Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}

Реагент	Катионы						
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	SnO_3^{2-}	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}
NaOH	$Al(OH)_3$ белый	$Cr(OH)_3$ серо-зеленый	$Zn(OH)_2$ белый	$Sn(OH)_2$ белый	$Sn(OH)_4$ белый		
NaOH (избыток)	$[Al(OH)_4]^-$ бесцветный	$[Cr(OH)_6]^{3-}$ зеленоватый	$[Zn(OH)_4]^-$ бесцветный	$[Sn(OH)_4]^{2-}$	SnO_3^{2-}		
NH_4OH	$Al(OH)_3$ белый	$Cr(OH)_3$ серо-зеленый	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ бесцветный	$Sn(OH)_2$ белый	$Sn(OH)_4$ белый		
Na_2HPO_4	$AlPO_4$ белый	$CrPO_4$ зеленый	$Zn_3(PO_4)_2$ белый	$Sn(OH)_2$ белый	$Sn(OH)_4$ белый		
H_2O_2 NaOH		CrO_4^{2-} желтый		SnO_3^{2-} бесцветный		AsO_4^{3-} бесцветный	
Na_2S или $(NH_4)_2S$	$Al(OH)_3$ белый	$Cr(OH)_3$ серо-зеленый	ZnS белый	SnS коричневый	SnS_2 желтый	As_2S_3 желтый	As_2S_5 желтый
$K_4[Fe(CN)_6]$			$K_3Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ белый	$Sn_2[Fe(CN)_6]$ белый			

Реагент	Катионы						
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	SnO_3^{2-}	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}
ализарин $C_{14}H_6O_2(OH)_2$	$A1(OH)_2[C_{14}H_6O_2(OH)O]$ красный						
алюминон $C_{12}H_{11}O_9(NH_4)_3$, CH_3COOH	$Al(OH)_2[C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_2]$ красный	$Cr(OH)_2[C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_2]$ красный					

Таблица 4

Групповые реагенты катионов и анионов четвертой аналитической группы – Mn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, SbO^{3-}

Реагент	Катионы						
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Sb^{3+}	Sb(V)	Bi^{3-}
NaOH или NH_4OH	$Fe(OH)_3$ красно-бурый	$Fe(OH)_2$ белый, буреющий	$Mn(OH)_2$ белый, буреющий	$Mg(OH)_2$ белый	$Sb(OH)_3$ белый	H_3SbO_4 белый	$Bi(OH)_3$ белый
$K_4[Fe(CN)_6]$	$KFe[Fe(CN)_6]$ синий	$Fe_2[Fe(CN)_6]$ белый, голубеющий	$Mn_2[Fe(CN)_6]$ белый, зеленеющий	$K_2Mg[Fe(CN)_6]$ белый			$KBi[Fe(CN)_6]$ желтый
$K_3[Fe(CN)_6]$		$KFe[Fe(CN)_6]$ синий	$Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ бурый				$Bi[Fe(CN)_6]$ желто-бурый

Реагент	Катионы						
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Sb^{3+}	Sb(V)	Bi^{3-}
Na_2HPO_4	$FePO_4$ желтый	$Fe_3(PO_4)_2$ белый	$Mn_3(PO_4)_2$ белый	$MgNH_4PO_4$ белый	$SbPO_4$ белый		$BiPO_4$ белый
H_2O_2. NaOH	$Fe(OH)_3$ красно-бурый	$Fe(OH)_3$ красно-бурый	H_2MnO_3 бурый	$Mg(OH)_2$ белый	SbO_4^{3-}	SbO_4^{3-}	$Bi(OH)_3$ белый
Na_2S или $(NH_4)_2S$	$Fe(OH)_3$ красно-бурый	FeS черный	MnS бежевый		Sb_2S_3 оранже-вый	Sb_2S_5 оранже-вый	Bi_2S_3 темно-бурый
Na_2CO_3	$Fe(OH)_3$ красно-бурый	$FeCO_3$ белый, буреющий	$MnCO_3$ белый	$[MgOH]_2CO_3$ белый	$Sb(OH)_3$ белый		$(BiO)_2CO_3$ белый
H_2O	$Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^{2+}$	$Fe(OFI)^+$	$Mn(OH)^+$	$Mg(OH)^+$	SbOCl белый	SbO_2Cl белый	BiOC1 белый
Окислители в кислой среде		$Fe(OH)_3$ красно-бурый	MnO_4^- фиолетовый		H_3SbO_4 белый	H_3SbO_4 белый	

Таблица 5

Групповые реагенты катионов пятой аналитической группы – Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}

Реагент	Катионы				
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Hg^{2+}	Cd^{2+}
NaOH	$Cu(OH)_2$ голубой	$Ni(OH)_2$ зеленый	$Co(OH)_2$ розовый	$Hg(OH)_2$ белый, разлагается до HgO – желтый	$Cd(OH)_2$ белый
NH_4OH избыток	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ темно-синий	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ сиреневый	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ желтый или оранжево-бурый	$Hg(NH_2)Cl$ белый	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ бесцветный
Na_2HPO_4	$Cu_3(PO_4)_2$ голубой	$Ni_3(PO_4)_2$ зеленый	$Co_3(PO_4)_2$ фиолетовый	$HgHPO_4$ белый	$Cd_3(PO_4)_2$ белый
Na_2CO_3	$(CuOH)_2CO_3$ зеленый	$NiCO_3$ зеленый	$(CoOH)_2CO_3$ фиолетовый	$HgO \cdot HgCO_3$ красно-бурый	$[Cd(OH)]_2CO_3$ белый
Na_2S или $(NH_4)_2S$	CuS черный	NiS черный	CoS черный	HgS черный	CdS желтый
$K_4[Fe(CN)_6]$	$Cu_2[Fe(CN)_6]$ красно-бурый	$Ni_2[Fe(CN)_6]$ бледно-зеленый	$Co_2[Fe(CN)_6]$ зеленый	$Hg_2[Fe(CN)_6]$ желтый	$Cd_2[Fe(CN)_6]$ белый
$K_3[Fe(CN)_6]$	$CuK[Fe(CN)_6]$ бурый	$NiK[Fe(CN)_6]$ желто-бурый	$CoK[Fe(CN)_6]$ темно-красный		
$(NH_4)_2C_2O_4$	CuC_2O_4 голубой	NiC_2O_4 зеленый	CoC_2O_4 розовый		CdC_2O_4 белый

Таблица 6

Групповые реагенты катионов шестой аналитической группы – Na^+, K^+, NH_4^+

Реагент	катионы		
	K^+	Na^+	NH_4^+
$Na_3[Co(NO_2)_3]$	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ желтый		$(NH4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ желтый
$Na[B(C_6H_5)_4]$	$K[B(C_6H_5)_4]$ белый		$NH_4[B(C_6H_S)_4]$ белый
$NaHC_4H_4O_6$	$NaHC_4H_4O_6$ белый		$NH_4HC_4H_4O_6$ белый
NaOH			$NH_3\uparrow$
$K_2[HgI_4]$, KOH			$[NH_2Hg_2O]I$ красно-бурый
$K_2H_2Sb_2O_7$		$Na_2H_2Sb_2O_7$ белый	H_3SbO_4 белый
ацетат уранила-цинка $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$		$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ желтый	
окрашивание пламени	фиолетовое	желтое	

Групповые реагенты анионов

Таблица 7

Групповые реагенты анионов первой группы

Реагент / анион	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$AgNO_3$	$MgCl_2$, H_4OH NH_4Cl	$H_2SO_{4(р)}$	$H_2SO_{4(к)}$	Ox	Red
SO_4^{2-}	$BaSO_4$ белый	$SrSO_4$ белый	Ag_2SO_4 белый					$SO_2\uparrow$, S^{2-}
SO_3^{2-}	$BaSO_3$ белый	$SrSO_3$ белый	Ag_2SO_3 белый		$SO_2\uparrow$	$SO_2\uparrow$	SO_4^{2-}	$S\downarrow$, S^{2-}
CO_3^{2-}	$BaCO_3$ белый	$SrCO_3$ белый	Ag_2CO_3 белый		$CO_2\uparrow$	$CO_2\uparrow$		
BO_2^-	$Ba(BO_2)_2$ белый	$Sr(BO_2)_2$ белый	$AgBO_2$ белый		$H_2BO_3^-$	H_3BO_3		
SiO_3^{2-}	$BaSiO_3$ белый	$SrSiO_3$ белый	Ag_2SiO_3 белый	$MgSiO_3$ белый	H_2SiO_3	H_2SiO_3,		
$S_2O_3^{2-}$	BaS_2O_3 белый		$Ag_2S_2O_3$ белый, чернеющий (Ag_2S)		$SO_2\uparrow$, $S\downarrow$	$SO_2\uparrow$	$S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}	$S\downarrow$, S^{2-}
PO_4^{3-}	$Ba_3(PO_4)_2$ белый	$Sr_3(PO_4)_2$ белый	Ag_3PO_4 желтый	$MgNH_4PO_4$ белый	$H_2PO_4^-$	H_3PO_4		
AsO_4^{3-}	$Ba_3(AsO_4)_2$ белый	$Sr_3(AsO_4)_2$ белый	Ag_3AsO_4 шоколадный	$MgNH_4AsO_4$ белый	$H_2AsO_4^-$	H_3AsO_4		AsO_3^{3-} As, $AsH_3\uparrow$

Реагент / анион	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$AgNO_3$	$MgCl_2$, H_4OH NH_4CI	$H_2SO_{4(P)}$	$H_2SO_{4(k)}$	Ox	Red
AsO_3^{3-}	$Ba_3(AsO_3)_2$ белый	$Sr_3(AsO_3)_2$ белый	Ag_3AsO_3 желтый		H_3AsO_3	H_3AsO_3	AsO_4^{3-}	As, AsH_3t
CrO_4^{2-}	$BaCrO_4$ желтый	$SrCrO_4$ желтый	Ag_2CrO_4 красно-бурый		$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-}$, CrO_3		Cr^{3+}
F^-	BaF_2 белый	SrF_2 белый		MgF_2 белый	$[HF_2]^-$	HFf		
$C_2O_4^{2-}$	BaC_2O_4 белый	SrC_2O_4 белый	$Ag_2C_2O_4$ белый	MgC_2O_4 белый	$HC_2O_4^-$	$H_2C_2O_4$	$CO_2\uparrow$	CO↑, HCHO

Таблица 8

Групповые реагенты анионов второй и третьей группы

Реагент / анион	$AgNO_3$	$Pb(CH_3COO)_2$	$H_2SO_{4(p)}$	Ox	Red
Cl^-	AgCl белый	$PbCl_2$ белый		Cl_2, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-	
Br^-	AgBr желтоватый	$PbBr_2$ желтоватый		Br_2, BrO^-, BrO_3^-	
I^-	AgI желтый	PbI_2 желтый		I_2, IO_3^-	
S^{2-}	Ag_2S черный	PbS черный	$H_2S\uparrow$	$SO_2\uparrow$, $S\downarrow$, $SO4^{2-}$	
SCN^-	AgSCN белый	$Pb(SCN)_2$ белый		$HCN\uparrow$, $SO4^{2-}$	$H_2S\uparrow$
BrO_3^-	$AgBrO_3$ белый	$Pb(BrO_3)_2$ белый	O_2, Br_2	BrO_4^-	Br^-, Br_2
IO_3^-	$AgIO_3$ белый	$Pb(IO_3)_2$ белый		IO_4^-	I^-, I_2
ClO_3^-	$AgClO_3$ белый	$Pb(ClO_3)_2$ белый		ClO_4^-	Cl^-, Cl_2
NO_2^-	$AgNO_2$ белый		$NO\uparrow$, $NO_2\downarrow$	NO_3^-	$NO\uparrow$, $N_2\uparrow$, $NH_3\uparrow$
NO_3^-					$NO_2\uparrow$, $NO\uparrow$, $N_2O\uparrow$, $N_2\uparrow$, $NH_3\uparrow$
CH_3COO^-	CH_3COOAg белый		CH_3COOH		

Приложение 3
Справочные данные: растворимость неорганических веществ в воде. Произведение растворимости, константы диссоциации кислот, плотность растворов

Таблица 1

Растворимость неорганических веществ в воде

Элемент	Формула	Твердая фаза*	Растворимость безводного вещества, г/100 г воды, при										
			0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
H	H_2	–	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}7\cdot10^{-4}$	$1{,}6\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$0{,}8\cdot10^{-4}$	$0{,}5\cdot10^{-4}$	–
Li	Li_2CO_3	–	1,54	1,43	1,33	1,25	1,17	1,08	1,01	–	0,85	–	0,75
	LiOH	H_2O	11,9	12,1	12,3	12,7	13,2	13,8	14,6	–	16,6	–	19,1
	Li_2SO_4	–	35,3	35,0	34,2	33,5	32,8	32,5	31,9	–	30,7	–	29,9
Na	$Na_2B_4O_7$	$10H_2O$	1,3	1,6	2,7	3,9	6,7	10,5	20,3	–	–	–	–
		$5H_2O$	–	–	–	–	–	–	–	24,4	31,5	41,0	52,5
	$NaHCO_3$	–	6,9	8,15	9,6	11,1	12,7	14,45	16,4	–	–	–	–
	Na_2CO_3	$10H_2O$	7,0	12,5	21,5	38,8	–	–	–	–	–	–	–
		H_2O	–	–	–	–	48,5	–	46,4	46,2	45,8	45,7	45,5
	$NaNO_2$	–	72,1	77,9	84,5	91,6	98,4	104,1	–	–	132,5	–	163,1
	$NaNO_3$	–	73	80	88	96	104	114	124	–	148	–	180

Элемент	Формула	Твердая фаза*	Растворимость безводного вещества, г/100 г воды, при										
			0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
	Na_2SO_3	$7H_2O$	13,9	20	26,9	36	–	–	–	–	–	–	–
	Na_2SO_3	–	–	–	–	–	37,0	–	33,2	–	29,0	–	26,6
	Na_2SO_4	$10H_2O$	4,5	8,2	16,1	–	–	–	–	–	–	–	–
		$7H_2O$	16,4	23,4	32,5	–	–	–	–	–	–	–	–
		H_2O	–	–	–	–	32,5	–	31,0	–	30,2	–	30
	$NaAl(SO_4)_2$	$12H_2O$	37,44	39,33	39,72	41,74	44,01	–	–	–	–	–	–
	NaCl	–	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0	39,8
	$NaC1O_3$	–	79	89	101	113	126	140	155	172	189	–	230
	$NaVO_3$	–	–	14,47	19,47	22,76	26,23	29,52	32,94	40,92	–	–	–
	$NaWO_4$	$10H_2O$	57,58	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		$2H_2O$		72,06	72,95	75,28	77,65	80,57	83,89	87,80	90,88	94,02	97,88
K	$KHCO_3$	–	22,6	27,7	33,3	39,1	45,3	52,0	60,0	–	–	–	–
	K_2CO_3	$1,5H_2O$	105,3	108,3	110,5	113,7	116,9	121,3	126,8	133,5	139,8	147,5	155,7
K	KNO_3	–	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110,0	138	169	202	246
	$KHSO_4$	–	36,3	–	51,4	–	67,3	–	–	–	–		121,6
	K_2SO_4	–	7,35	9,22	11,11	12,97	14,76	16,56	18,17	19,75	21,4	22,4	24,1

Элемент	Формула	Твердая фаза*	Растворимость безводного вещества, г/100 г воды, при										
			0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
	$K_2S_2O_8$	–	1,8	2,7	4,7	7,7	11,0	–	–	–	–	–	–
	$KAl(SO_4)_2$	$12H_2O$	3,0	4,0	5,9	8,4	11,7	17,0	24,8	40,0	71,0	109,0	154
	KCl	–	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,1	51,1	54,0	56,7
	$KClO_3$	–	3,3	5,0	7,4	10,5	14,0	19,3	25,9	32,5	39,7	47,7	56,2
	$KClO_4$	–	0,75	1,05	1,8	2,6	4,4	6,5	9,0	11,8	14,8	18,0	21,8
	KBr	–	53,5	59,5	65,5	70,6	75,5	80,2	85,1	90,0	95,0	99,2	104,0
	$KBrO_3$	–	3,1	4,8	6,9	9,5	13,2	17,5	22,7	–	34,0	–	50,0
	KI	–	127,5	136	144	152	160	168	176	184	192	200	208
	KIO_3	–	4,60	6,27	8,1	10,1	12,6	15,3	18,3	21,5	24,8	28,4	32,3
	KIO_4	–	0,17	0,27	0,42	0,79	1,08	1,46	2,35	3,25	4,53	6,16	7,84
	K_2CrO_4	–	58,26	60,00	61,81	63,40	65,29	66,67	68,63	70,36	72,12	73,9	75,5
	$K_2Cr_2O_7$	–	5,0	7,0	12,0	20,1	26,9	37,0	46,9	58,0	70,1	82,1	97,0
	$KMnO_4$	–	2,83	4,4	6,4	9,0	12,56	16,89	22,2	–	–	–	–
Mg	$MgCl_2$	$6H_2O$	52,8	53,5	54,5	–	57,5	–	61,0	63,5	66,0	69,5	73,0
	$MgSO_4$	$7H_2O$	22,0	30,9	35,5	40,8	45,6	–	–	–	–	–	–
		$6H_2O$	–	–	44,5	45,4	–	50,4	55,0	59,5	64,2	–	–

Элемент	Формула	Твердая фаза*	Растворимость безводного вещества, г/100 г воды, при										
			0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
		H_2O	–	–	–	–	–	–	–	–	62,9	–	68,3
Ca	$Ca(OH)_2$	–	0,185	0,176	0,165	0,153	0,141	0,128	0,116	0,106	0,094	0,085	0,077
	$CaCl_2$	$6H_2O$	59,5	65,0	74,5	102	–	–	–	–	–	–	–
		$2H_2O$	–	–	–	–	–	–	136,8	141,7	147,0	152,7	159,0
	$CaSO_4$	$2H_2O$	0,1759	0,1928	0,2036	0,2090	0,2097	–	0,2047	0,1974	0,1936	–	0,1619
		$0,5H_2O$	–	0,99	0,79	0,66	0,55	0,47	0,39	–	0,265	–	–
		–	–	0,89	0,69	0,58	0,487	–	0,346	–	0,240	–	0,155
Sr	$Sr(OH)_2$	$8H_2O$	0,41	0,56	0,81	1,18	1,76	2,55	3,66	5,30	8,23	15,9	28,3
Ba	$Ba(NO_3)_2$	H_2O	45,8	57,0	70,4	87,6	108,0	126,2	158,4	184,4	213,5	255,9	313,2
		–	5,0	7,0	9,2	–	14,2	17,1	20,3	23,6	27,0	30,6	34,2
	$Ba(OH)_2$	$8H_2O$	1,67	2,48	3,89	5,59	8,22	13,12	20,94	35,6	101,4	–	–
	$BaCl_2$	$2H_2O$	31,6	33,3	35,7	38,2	40,7	43,6	46,4	49,4	52,4	–	58,8
B	H_3BO_3	–	2,66	3,57	5,04	6,72	8,72	11,54	14,81	18,62	23,62	30,38	40,3
Al	$Al_2(SO_4)_3$	$18H_2O$	31,2	33,5	36,4	40,4	45,5	57,2	59,2	66,2	73,1	86,2	89,0
	$AlCl_3$	$6H_2O$	43,8	44,9	45,9	46,6	47,3	–	48,1	–	48,6	–	49,0
C	CO	–	$4,4\cdot10^{-3}$	$3,5\cdot10^{-3}$	$2,8\cdot10^{-3}$	$2,4\cdot10^{-3}$	$2,1\cdot10^{-3}$	$1,8\cdot10^{-3}$	$1,5\cdot10^{-3}$	$1,3\cdot10^{-3}$	$1,0\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-4}$	–
C	CO_2	–	0,3346	0,2318	0,1688	0,1257	0,0973	0,0761	0,0576	–	–	–	–

Элемент	Формула	Твердая фаза*	Растворимость безводного вещества, г/100 г воды, при										
			0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
Pb	$Pb(CH_3COO)_2$	$3H_2O$	19,8	29,5	40,3	69,8	116,0	202,6	–	–	–	–	–
	$Pb(NO_3)_2$	–	38,8	48,3	56,5	66	75	85	95	–	115	–	138,8
	$PbCl_2$	–	0,673	–	0,99	1,2	1,45	1,70	1,98	–	2,62	–	3,34
	PbI_2	–	0,044	–	0,068	0,090	0,125	0,164	0,197	–	0,302	–	0,44
N	NH_3		89,7	68,3	52,9	40,9	31,6	23,5	16,8	11,1	6,5	3,0	–
	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	$6H_2O$	12,5	16,1	22,5	–	33,0	39,9	53,4	–	73,0	–	–
	$NH_4Cr(SO_4)_2$	$12H_2O$	3,9	–	–	11,9	18,3	–	–	–	–	–	–
	NH_4Cl	–	29,4	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2	60,2	65,6	71,3	77,3
	NH_4NO_3	–	118,3	–	192,0	241,8	297,0	344,0	421,0	499,0	580,0	740,0	871,0
	NH_4HCO_3	–	11,9	16,1	21,4	28,4	36,6	46,2	59,2	78,6	109,2	170,3	354,5
	NH_4VO_3	–	–	–	4,8	8,4	13,2	17,8	–	30,5	–	–	–
	N_2		$2{,}9\cdot10^{-3}$	–	$1{,}9\cdot10^{-3}$	–	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	–	$1{,}7\cdot10^{-3}$	–	–
	N_2O	–		0,181	0,1332	0,077	–	–	–	–	–	–	–
	NO	–	$9{,}8\cdot10^{-3}$	$7{,}6\cdot10^{-3}$	$6{,}2\cdot10^{-3}$	$5{,}2\cdot10^{-3}$	$4{,}4\cdot10^{-3}$	$3{,}8\cdot10^{-3}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$	$2{,}7\cdot10^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-3}$	–

Элемент	Формула	Твердая фаза*	Растворимость безводного вещества, г/100 г воды, при										
			0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
O	O_2		$6{,}9\cdot10^{-3}$	$5{,}4\cdot10^{-3}$	$4{,}3\cdot10^{-3}$	$3{,}5\cdot10^{-3}$	$3{,}1\cdot10^{-3}$	$2{,}7\cdot10^{-3}$	$2{,}4\cdot10^{-3}$	$1{,}9\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$7{,}9\cdot10^{-4}$	–
S	H_2S	–	0,699	0,502	0,378	0,294	0,232	0,186	0,146	0,109	0,076	0,041	–
	SO_2	–	22,83	16,21	11,29	7,81	5,41	4,5	3,2	2,6	2,1	1,8	–
Cl	Cl_2		1,46	0,980	0,716	0,562	0,451	0,386	0,324	0,274	0,219	0,125	–
	HCl	–	82,3	–	–	67,3	63,3	59,6	56,1	–	–	–	–
Br	Br_2	–	4,22	3,4	3,2	3,13	–	–	–	–	–	–	–
	HBr	–	221,0	210,2	198,2	–	–	'171,4	–	–	–	–	130,0
I	I_2	–	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}9\cdot10^{-2}$	$2{,}9\cdot10^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$5{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-1}$	–	–	–
Mn	$MnCl_2$	$4H_2O$	63,4	68,1	73,9	80,7	88,6	98,2	–	–	–	–	–
		$2H_2O$	–	–	–	–	–	–	108,6	110,6	112,7	114,1	115,3
Fe	$FeSO_4$	$7H_2O$	15,65	20,5	26,5	32,9	40,2	48,6	–	–	–	–	–
		H_2O	–	–	–	–	–	–	–	50,9	43,6	37,3	–
Co	$Co(NO_3)_2$	$6H_2O$	84,05	–	100,0	111,4	126,8	–	–	–	–	–	–
		$3H_2O$	–	–	–	–	–	–	167,4	184,8	220,5	334,8	–
Co	$CoCl_2$	$6H_2O$	43,5	47,7	52,9	59,7	69,2	–	–	–	–	–	–
		$2H_2O$	–	–	–	–	–	88,7	93,8	95,3	97,6	101,2	106,2
Ni	$NiSO_4$	$7H_2O$	27,22	32,0	–	42,46	–	–	–	–	–	–	–

Элемент	Формула	Твердая фаза*	Растворимость безводного вещества, г/100 г воды, при										
			0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
Ni		$6H_2O$	–	–	–		–	50,15	54,80	59,44	63,17	–	76,7
	$NiCl_2$	$6H_2O$	53,4	56,5	61,0	–	–	–	–	–	–	–	–
		$4H_2O$	–	–	–	71,5	73,6	76,1	81,2	–	–	–	–
		$2H_2O$	–	–	–	–	–	–	–	85,9	86,6	86,9	88,0
Cu	$Cu(NO_3)_2$	$6H_2O$	81,8	100,0	124,8	–	–	–	–	–	–	–	–
		$3H_2O$	–	–	–	154,4	163,1	171,8	181,8	194,1	207,8	222,5	247,3
	$CuSO_4$	$5H_2O$	14,3	17,4	20,7	25,0	28,5	33,3	40,0	47,1	55,0	64,2	75,4
	$CuCl_2$	$2H_2O$	68,6	70,9	72,7	77,3	80,8	84,2	87,6	92,3	96,1	103,6	110,0
Ag	$AgNO_3$		125,2	172,5	227,9	284,6	342,5	405,1	465,0	541,0	635,3	747,5	900,0
Zn	$ZnSO_4$	$7H_2O$	41,9	47,0	54,4	–	–	–	–	–	–	–	–
		$6H_2O$	–	–	–	–	70,4	–	–	–	–	–	–
		H_2O	–	–	–	–	–	–	76,5	–	66,7	–	60,5
Cd	CdI_2	–	79,8	83,2	86,2	89,7	93,8	97,4	100,4	110,0	–	–	124,9
Hg	$HgCl_2$	–	4,3	5,6	6,6	8,3	9,9	11,1	14,9	17,2	24,2	37,2	63,6

** В этой колонке указан состав кристаллогидрата.*

Таблица 2

Произведения растворимости при 20–25 °С

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
Li	Li_2CO_3	$4{,}0\cdot10^{-3}$	2,40
	Li_3PO_4	$3{,}2\cdot10^{-9}$	8,50
	LiOH	$4{,}0\cdot10^{-2}$	2,40
	LiF	$1{,}7\cdot10^{-3}$	2,77
Na	$Na_2[BeF_4]$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	2,15
	$Na_3[AlF_6]$	$4{,}1\cdot10^{-10}$	9,39
	$Na_2[SiF_6]$	$2{,}8\cdot10^{-4}$	3,56
	$Na[Sb(OH)_6]$	$4{,}0\cdot10^{-8}$	7,40
	$NaIO_4$	$3{,}0\cdot10^{-3}$	2,50
K	$K_3[AlF_6]$	$1{,}6\cdot10^{-9}$	8,80
	$K_2[SiF_6]$	$8{,}7\cdot10^{-7}$	6,06
	$KClO_4$	$1{,}1\cdot10^{-2}$	1,97
	KIO_4	$8{,}3\cdot10^{-4}$	3,08
	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$	$2{,}2\cdot10^{-11}$	10,70
	$K_2[PtCl_6]$	$1{,}1\cdot10^{-5}$	4,96
Rb	$RbClO_4$	$2{,}5\cdot10^{-3}$	2,60
	$RbBrO_3$	$2{,}0\cdot10^{-2}$	1,70
	$RbIO_4$	$5{,}5\cdot10^{-4}$	3,26

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
La	$La_2(CO_3)_3$	$4{,}0\cdot10^{-34}$	33,4
	$La_2(C_2O_4)_3$	$1{,}0\cdot10^{-25}$	25
	$La(OH)_3$ (свежеосажденный)	$6{,}5\cdot10^{-20}$	19,19
	$La(OH)_3$ (состарен)	$2{,}0\cdot10^{-22}$	21,7
	La_2S_3	$2{,}0\cdot10^{-13}$	12,7
Zr	$Zr_3(PO_4)_4$	$1{,}0\cdot10^{-132}$	132,0
	$Zr(OH)_4$	$7{,}9\cdot10^{-55}$	54,1
V	$(VO)_3(PO_4)_2$	$8{,}0\cdot10^{-25}$	24,1
	$VO(OH)_2$	$1{,}9\cdot10^{-24}$	23,72
Cr	$CrPO_4$ (зеленый)	$2{,}4\cdot10^{-23}$	22,62
	$Cr(OH)_2$	$1{,}0\cdot10^{-17}$	17,0
	$Cr(OH)_3$	$6{,}3\cdot10^{-31}$	30,2
Mo	$Mo(OH)_4$	$1\cdot10^{-56}$	56
W	$Mo(OH)_4$	$1\cdot10^{-50}$	50
Mn	$MnCO_3$	$1{,}8\cdot10^{-11}$	10,74
	MnC_2O_4	$5{,}0\cdot10^{-6}$	5,3
	$MnNH_4P0_4$	$1{,}0\cdot10^{-12}$	12,0
	$Mn(OH)_2$	$1{,}9\cdot10^{-13}$	12,72

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
	$RbMnO_4$	$2{,}9\cdot10^{-3}$	2,54
Cs	$Cs_2[SnCl_6]$	$3{,}6\cdot10^{-8}$	7,44
	$CsClO_3$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	1,40
	$CsClO_4$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	2,40
	$CsMnO_4$	$9{,}1\cdot10^{-5}$	4,08
	Cs_2PtCl_6	$3{,}0\cdot10^{-8}$	7,5
Mg	$MgCO_3$	$2{,}1\cdot10^{-5}$	4,67
	$MgNH_4PO_4$	$2{,}5\cdot10^{-13}$	12,6
	$Mg_3(PO_4)_2$	$1{,}0\cdot10^{-13}$	13,0
	$Mg(OH)_2$	$6{,}0\cdot10^{-10}$	9,22
	MgF_2	$6{,}5\cdot10^{-9}$	8,19
Ca	$CaCO_3$	$3{,}8\cdot10^{-9}$	8,42
	CaC_2O_4	$2{,}3\cdot10^{-8}$	8,64
	$Ca(H_2PO_4)_2$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	3,0
	$CaHPO_4$	$2{,}7\cdot10^{-7}$	6,57
	$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}0\cdot10^{-29}$	28,7
	$Ca(OH)_2$	$6{,}5\cdot10^{-6}$	5,19
	$CaSO_3$	$3{,}2\cdot10^{-7}$	6,5
	$CaSO_4$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	4,6
	$CaCrO_4$	$7{,}1\cdot10^{-4}$	3,15

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
	$Mn(OH)_3$	$1{,}0\cdot10^{-36}$	36,0
	$Mn(OH)_4$	$1{,}0\cdot10^{-56}$	56,0
	MnS (телесного)	$2{,}5\cdot10^{-10}$	9,6
Fe	$FeCO_3$	$3{,}5\cdot10^{-11}$	10,46
	FeC_2O_4	$2{,}0\cdot10^{-7}$	6,7
	$Fe_4[Fe(CN_6)]_3$	$3{,}0\cdot10^{-41}$	40,52
	$FePO_4$	$1{,}3\cdot10^{-22}$	21,89
	$Fe(OH)_2$	$7{,}1\cdot10^{-16}$	15,15
	$Fe(OH)_3$ (св. осажд.)	$6{,}3\cdot10^{-38}$	37,2
	$Fe(OH)_3$ (состарен)	$3{,}2\cdot10^{-40}$	39,5
	FeS	$5{,}0\cdot10^{-18}$	17,3
	FeS_2	$6{,}3\cdot10^{-31}$	30,2
Co	$CoCO_3$	$1{,}05\cdot10^{-10}$	9,98
	CoC_2O_4	$6{,}3\cdot10^{-8}$	7,2
	$Co_2[Fe(CN)_6]$	$4{,}8\cdot10^{-38}$	37,32
	$Co(OH)_2$ (голубой)	$6{,}3\cdot10^{-15}$	14,2
	$Co(OH)_2$ (розовый)	$1{,}6\cdot10^{-15}$	14,8
	$Co(OH)_2$ (роз., состарен)	$2{,}0\cdot10^{-16}$	15,70
	$Co(OH)_3$	$4{,}0\cdot10^{-45}$	44,4
	CoS α	$4{,}0\cdot10^{-21}$	20,4

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
	$CaWO_4$	$9{,}0\cdot10^{-9}$	8,06
	CaF_2	$4{,}0\cdot10^{-11}$	10,40
Sr	$SrCO_3$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	9,96
	SrC_2O_4	$1{,}6\cdot10^{-7}$	6,80
	$Sr_3(PO_4)_2$	$1{,}0\cdot10^{-31}$	31,0
	$Sr(OH)_2$	$3{,}2\cdot10^{-4}$	3,50
	$SrSO_4$	$3{,}2\cdot10^{-7}$	6,49
	SrF_2	$2{,}5\cdot10^{-9}$	8,61
Ba	$BaCO_3$	$4{,}0\cdot10^{-10}$	9,40
	BaC_2O_4	$1{,}1\cdot10^{-7}$	6,96
	$Ba_3(PO_4)_2$	$6{,}0\cdot10^{-39}$	38,22
	$Ba(OH)_2$	$5{,}0\cdot10^{-3}$	2,3
	BaS_2O_3	$1{,}6\cdot10^{-5}$	4,79
	$BaSO_3$	$8{,}0\cdot10^{-7}$	6,1
	$BaSO_4$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	9,97
	BaF_2	$1{,}1\cdot10^{-6}$	5,98
	$Ba(IO_3)_2$	$1{,}5\cdot10^{-9}$	8,82
	$BaCrO_4$	$1{,}2\cdot10^{-10}$	9,93
	$BaMoO_4$	$4{,}0\cdot10^{-8}$	7,40
	$BaMnO_4$	$2{,}5\cdot10^{-10}$	9,60

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
	CoS β	$2{,}0\cdot10^{-25}$	24,70
Ni	$NiCO_3$	$1{,}3\cdot10^{-7}$	6,87
	NiC_2O_4	$4{,}0\cdot10^{-10}$	9,4
	$Ni_2[Fe(CN)_6]$	$1{,}3\cdot10^{-15}$	14,89
	$Ni_2P_2O_7$	$1{,}7\cdot10^{-13}$	12,77
	$Ni(OH)_2$ (св. осажд.)	$2{,}0\cdot10^{-15}$	14,89
	$Ni(OH)_2$ (состарен)	$6{,}3\cdot10^{-18}$	17,20
	NiS α	$3{,}2\cdot10^{-19}$	18,5
	NiS β	$1{,}0\cdot10^{-24}$	24,0
	NiS γ	$2{,}0\cdot10^{-26}$	25,7
Pt	$PtCl_4$	$8{,}0\cdot10^{-29}$	28,1
	$PtBr_4$	$3{,}0\cdot10^{-41}$	40,5
	PtS	$8{,}0\cdot10^{-73}$	72,1
Cu	CuCN	$3{,}2\cdot10^{-20}$	19,49
	CuSCN	$4{,}8\cdot10^{-15}$	14,32
	CuCl	$1{,}2\cdot10^{-6}$	5,92
	CuBr	$5{,}25\cdot10^{-9}$	8,28
	CuI	$1{,}1\cdot10^{-12}$	11,96
	$CuCO_3$	$2{,}5\cdot10^{-10}$	9,6
	CuC_2O_4	$3{,}0\cdot10^{-9}$	7,5

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
	$BaFeO_4$		
Al	$AlPO_4$	$5{,}75\cdot10^{-19}$	18,24
	$Al(OH)_3$	$3{,}2\cdot10^{-34}$	33,5
In	In_2S_3	$5{,}75\cdot10^{-74}$	73,24
	$In(OH)_3$	$1{,}2\cdot10^{-37}$	36,92
Ga	$Ga(OH)_3$	$1{,}6\cdot10^{-37}$	36,8
Tl	$Tl(OH)_3$	$1{,}3\cdot10^{-46}$	45,9
	Tl_2S	$5{,}0\cdot10^{-21}$	20,30
	TlCl	$1{,}7\cdot10^{-4}$	3,76
	TlI	$5{,}75\cdot10^{-8}$	7,24
Ge	$Ge(OH)_4$	$3{,}0\cdot10^{-57}$	57
	GeS	$3{,}0\cdot10^{-35}$	34,5
	GeS_2		
Sn	$Sn(OH)_4$	$1{,}0\cdot10^{-57}$	57
	$Sn(OH)_2$	$6{,}3\cdot10^{-27}$	26,2
	SnS	$2{,}5\cdot10^{-27}$	26,6
	SnI_2	$8{,}3\cdot10^{-6}$	5,08
Pb	$PbCO_3$	$7{,}5\cdot10^{-14}$	13,13
	PbC_2O_4	$4{,}8\cdot10^{-10}$	9,32
	$Pb_3(PO_4)_2$	$7{,}9\cdot10^{-43}$	42,0

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
	$Cu_2P_2O_7$	$8{,}3\cdot10^{-16}$	15,08
	$Cu(OH)_2$	$8{,}3\cdot10^{-20}$	19,08
	$Cu_2(OH)_2CO_3$	$1{,}7\cdot10^{-34}$	33,76
	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	$1{,}1\cdot10^{-46}$	45,96
	CuS	$6{,}3\cdot10^{-36}$	35,2
	$CuCrO_4$	$3{,}6\cdot10^{-6}$	5,44
Ag	Ag_2CO_3	$1{,}2\cdot10^{-12}$	11,09
	AgCN	$1{,}4\cdot10^{-16}$	15,84
	AgSCN	$1{,}1\cdot10^{-12}$	11,97
	Ag_3PO_4	$1{,}3\cdot10^{-20}$	19,89
	Ag_2S	$6{,}3\cdot10^{-50}$	49,2
	AgCl	$1{,}78\cdot10^{-10}$	9,75
	AgBr	$5{,}3\cdot10^{-13}$	12,28
	AgI	$8{,}3\cdot10^{-17}$	16,08
	$AgBrO_3$	$5{,}5\cdot10^{-5}$	12,28
	Ag_2HV0_4	$2{,}0\cdot10^{-14}$	13,7
	$AgVO_3$	$5{,}0\cdot10^{-7}$	6,3
	Ag_2CrO_4	$1{,}1\cdot10^{-12}$	11,95
	$Ag_2Cr_2O_7$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	10
	Ag_2MoO_4	$2{,}8\cdot10^{-12}$	11,55

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
	$Pb(OH)_2$	$5{,}0\cdot10^{-16}$	15,28
	$Pb(SCN)_2$	$2{,}0\cdot10^{-5}$	4,70
	PbS	$2{,}5\cdot10^{-27}$	26,6
	PbS_2O_3	$4{,}0\cdot10^{-7}$	6,40
	$PbSO_4$	$1{,}6\cdot10^{-8}$	7,80
	$PbCl_2$	$1{,}6\cdot10^{-5}$	4,79
	$PbBr_2$	$9{,}1\cdot10^{-6}$	5,04
	PbI_2	$1{,}1\cdot10^{-9}$	8,98
	$PbCrO_4$	$1{,}8\cdot10^{-14}$	13,75
	$PbMoO_4$	$4{,}0\cdot10^{-6}$	5,4
	$PbWO_4$	$4{,}5\cdot10^{-7}$	6,35
Sb	$Sb(OH)_3$	$1{,}7\cdot10^{-38}$	37,76
	Sb_2S_3	$1{,}6\cdot10^{-93}$	92,80
Bi	$Bi_2(C_2O_4)_3$	$4{,}0\cdot10^{-36}$	35,4
	$BiPO_4$	$1{,}3\cdot10^{-23}$	22,9
	$(BiO)OH$	$4{,}9\cdot10^{-10}$	9,4
	Bi_2S_3	$1{,}0\cdot10^{-97}$	97
	BiI_3	$8{,}1\cdot10^{-19}$	18,09

Элемент	Вещество	ПР	*p* ПР
	Ag_2WO_4	$5{,}5\cdot10^{-12}$	11,26
Au	$AuCl$	$2{,}0\cdot10^{-13}$	12,7
	$AuBr$	$5{,}0\cdot10^{-17}$	16,3
	AuI	$1{,}6\cdot10^{-23}$	22,8
Zn	$ZnCO_3$	$1{,}45\cdot10^{-11}$	10,84
	$Zn_3(PO_4)_2$	$9{,}1\cdot10^{-33}$	32,04
	$Zn(OH)_2$	$1{,}4\cdot10^{-17}$	16,86
	ZnS (сфалерит)	$1{,}6\cdot10^{-24}$	23,80
	ZnS (вюрцит)	$2{,}5\cdot10^{-22}$	21,60
	$Zn(OH)_2$ (св. осажд.)	$2{,}2\cdot10^{-14}$	13,66
	$Zn(OH)_2$ (состарен)	$5{,}9\cdot10^{-15}$	14,23
Cd	$CdCO_3$	$1{,}0\cdot10^{-12}$	12,00
	CdC_2O_4	$1{,}5\cdot10^{-8}$	7,8
	CdS	$1{,}6\cdot10^{-28}$	27,8
Hg	Hg_2CO_3	$8{,}9\cdot10^{-17}$	16,05
	Hg_2Cl_2	$1{,}3\cdot10^{-18}$	17,88
	HgS (черный)	$1{,}6\cdot10^{-52}$	51,8
	HgS (красный)	$4{,}0\cdot10^{-53}$	52,4

Таблица 3

Константы диссоциации кислот (при 25 °С)

Формула	K_i^*	K_a	pK_a
H_3BO_3	K_1	$7\cdot10^{-10}$	9,15
$H_2B_4O_7$	K_1	$1{,}8\cdot10^{-4}$	3,74
	K_2	$2{,}0\cdot10^{-8}$	7,70
$CO_2(aq) + H_2O$	K_1	$4{,}5\cdot10^{-7}$	6,35
	K_2	$4{,}8\cdot10^{-11}$	10,32
HCOOH	–	$1{,}8\cdot10^{-4}$	3,75
CH_3COOH	–	$1{,}74\cdot10^{-5}$	4,76
$CH_2ClCOOH$	–	$1{,}4\cdot10^{-3}$	2,86
CCl_3COOH	–	$2{,}0\cdot10^{-1}$	0,70
$H_2C_2O_4$	K_1	$5{,}6\cdot10^{-2}$	1,25
	K_2	$5{,}4\cdot10^{-5}$	4,27
HCN		$5{,}0\cdot10^{-10}$	9,30
H_4SiO_4	K_1	$1{,}3\cdot10^{-10}$	9,9
H_4GeO_4	K_1	$7{,}9\cdot10^{-10}$	9,10
	K_2	$2{,}0\cdot10^{-13}$	12,7
HN_3	–	$2{,}0\cdot10^{-5}$	4,70
$H_2N_2O_2$	K_1	$6{,}2\cdot10^{-8}$	7,21
	K_2	$2{,}9\cdot10^{-12}$	11,54
HNO_2	–	$5{,}1\cdot10^{-4}$	3,29
HNO_3	–	–	–1,32

Формула	K_i^*	K_a	pK_a
H_2SO_3	K_1	$1{,}4\cdot10^{-2}$	1,85
	K_2	$6{,}2\cdot10^{-8}$	7,20
H_2SO_4	K_1	–	–3
	K_2	$1{,}15\cdot10^{-2}$	1,94
H_2Se	K_1	$1{,}3\cdot10^{-4}$	3,89
	K_2	$1{,}0\cdot10^{-11}$	11,0
H_2SeO_3	K_1	$1{,}8\cdot10^{-3}$	2,75
	K_2	$3{,}2\cdot10^{-9}$	8,50
H_2SeO_4	K_1	–	–1,0
	K_2	$1{,}2\cdot10^{-2}$	1,92
H_2Te	K_1	$2{,}3\cdot10^{-3}$	2,64
	K_2	$6{,}9\cdot10^{-13}$	12,16
H_2TeO_3	K_1	$2{,}7\cdot10^{-3}$	2,57
	K_2	$1{,}8\cdot10^{-8}$	7,74
H_6TeO_6	K_1	$2{,}45\cdot10^{-8}$	7,61
	K_2	$1{,}1\cdot10^{-11}$	10,95
	K_3	$1{,}1\cdot10^{-15}$	15
HF	–	$6{,}2\cdot10^{-4}$	3,21
HCl	–	–	–7
HBr	–	–	–9

Формула	K_i^*	K_a	pK_a
H_3PO_2	–	$5{,}9\cdot10^{-2}$	1,23
H_3PO_3	K_1	$3{,}1\cdot10^{-2}$	1,51
	K_2	$1{,}6\cdot10^{-7}$	6,79
H_3PO_4	K_1	$7{,}1\cdot10^{-3}$	2,15
	K_2	$6{,}2\cdot10^{-8}$	7,21
	K_3	$5{,}0\cdot10^{-13}$	12,30
$H_4P_2O_6$	K_1	$6{,}3\cdot10^{-3}$	2,20
	K_2	$1{,}6\cdot10^{-3}$	2,81
	K_3	$5{,}4\cdot10^{-8}$	7,27
	K_4	$9{,}3\cdot10^{-11}$	10,03
H_3AsO_3	K_1	$5{,}9\cdot10^{-10}$	9,23
H_3AsO_4	K_1	$5{,}6\cdot10^{-3}$	2,25
	K_2	$1{,}7\cdot10^{-7}$	6,77
	K_3	$2{,}95\cdot10^{-12}$	11,53
$H[Sb(OH)_6]$	–	$4{,}0\cdot10^{-10}$	4,40
H_2O_2	K_1	$2{,}0\cdot10^{-10}$	11,70
H_2S	K_1	$1{,}0\cdot10^{-7}$	6,99
	K_2	$2{,}5\cdot10^{-13}$	12,60
$H_2S_2O_3$	K_1	$2{,}5\cdot10^{-1}$	0,60
	K_2	$1{,}9\cdot10^{-2}$	1,72
$H_2S_2O_6$	K_1	$6{,}3\cdot10^{-1}$	0,20
	K_2	$4{,}0\cdot10^{-4}$	3,40

Формула	K_i^*	K_a	pK_a
HI	–	–	–10
HClO	–	$2{,}95\cdot10^{-8}$	7,53
$HClO_2$	–	$1{,}1\cdot10^{-2}$	1,97
$HClO_3$	–	–	~ –1,2
$HClO_4$	–	–	~ –10
HBrO	–	$2{,}2\cdot10^{-9}$	8,66
$HBrO_3$	–	$2{,}0\cdot10^{-1}$	0,70
HIO	–	$2{,}3\cdot10^{-11}$	10,64
HIO_3	–	$1{,}7\cdot10^{-1}$	0,77
H_5IO_6	K_1	$2{,}45\cdot10^{-2}$	1,61
	K_2	$4{,}3\cdot10^{-9}$	8,33
	K_3	$1{,}0\cdot10^{-15}$	15,0
H_3VO_4	K_1	$1{,}8\cdot10^{-4}$	3,74
	K_2	$3{,}2\cdot10^{-10}$	9,50
	K_3	$4{,}0\cdot10^{-15}$	14,4
$H_2Cr_2O_7$	K_2	$2{,}3\cdot10^{-2}$	1,64
H_2CrO_4	K_1	$1{,}6\cdot10^{-1}$	0,80
	K_2	$3{,}2\cdot10^{-7}$	6,50
H_2MnO_4	K_1	$\sim10^{-1}$	~1
	K_2	$7{,}1\cdot10^{-11}$	10,15
$H_4[Fe(CN)_6]$	K_3	$\sim10^{-2}$	~2
	K_4	$\sim10^{-4}$	~4

* i=1, 2, 3, 4.

Таблица 4

Плотность растворов некоторых кислот и оснований при 20 °С, г/см^3

Концентрация, масс.%	H_2SO_4	HNO_3	HCl	CH_3COOH	KOH	NaOH	NH_3
4	1,027	1,022	1,019	1,0052	1,033	1,046	0,963
8	1,055	1,044	1,039	1,0113	1,065	1,092	0,967
12	1,083	1,068	1,059	1,0171	1,100	1,137	0,953
16	1,112	1,093	1,079	1,0228	1,137	1,181	0,939
20	1,143	1,119	1,100	1,0284	1,176	1,225	0,926
24	1,174	1,145	1,121	1,0337	1,217	1,268	0,913
28	1,205	1,177	1,142	1,0388	1,263	1,310	0,903
32	1,223	1,198	1,163	1,0436	1,310	1,352	0,893
36	1,273	1,225	1,183	1,0481	1,358	1,395	0,884
40	1,307	1,251	–	1,0523	1,411	1,437	–
44	1,342	1,277	–	1,0562	1,460	1,478	–
48	1,380	1,303	–	1,0598	1,511	1,519	–
52	1,419	1,328	–	1,0631	1,564	1,560	–
56	1,460	1,351	–	1,0660	1,616	1,601	–
60	1,503	1,373	–	1,0685	–	1,643	–
64	1,547	1,394	–	1,0707	–	–	–
68	1,594	1,412	–	1,0725	–	–	–
72	1,640	1,429	–	1,0740	–	–	–
76	1,687	1,445	–	1,0747	–	–	–
80	1,732	1,460		1,0748	–	–	–
84	1,776	1,474		1,0742	–	–	–
88	1,808	1,486	–	1,0726	–	–	–
92	1,830	1,496	–	1,0696	–	–	–
96	1,840	1,504	–	1,0644	–	–	–
100	1,838	1,522	–	1,0553	–	–	–

Приложение 4
Справочные данные: поглотители и осушители для газов

Таблица 1

Рекомендуемые реагенты и поглотители для очистки газов от примесей

Примесь	Реагент или поглотитель
Пары воды	Безводный хлорид кальция Серная кислота, конц. Оксид фосфора (V) Силикагель, цеолиты Гранулированный гидроксид калия или натрия
Кислород	Медная стружка при нагревании Щелочной раствор пирогаллола
Хлороводород	Вода
Бром, иод	Фосфор красный
Оксид азота (II)	Азотная кислота, конц.
Оксид азота (IV)	Раствор гидроксида натрия
Оксид углерода (IV)	Раствор гидроксида натрия
Оксид серы (IV), сероводород	Раствор гидроксида натрия, подкисленный насыщенный раствор перманганата калия
Мышьяковистый водород (арсин)	Подкисленный насыщенный раствор перманганата калия

Таблица 2

Осушители для газов

Вещество	Давление водяного пара, мм рт. ст* (20 °С)	Примечание
Сульфат меди	1,4	Неприменим для аммиака, используется, в основном, в эксикаторах
Хлорид кальция	0,2	Не применяется для осушки аммиака и фтороводорода
Гидроксид натрия	0,16	Неприменим для газов, взаимодействующих со щелочами
Сульфат кальция	0,005	Нейтральный
Серная кислота, конц.	0,003	Обладает окислительными свойствами. Неприменима для H2S, NH3, H2, HBr
Силикагель	0,002	Регенерируется при 300 °С
Гидроксид калия	0,002	Неприменим для газов, взаимодействующих со щелочами
Оксид фосфора (V)	0,00002	Неприменим для аммиака и галогено-водородов

* 1 мм рт. ст. = 133 Па.

Приложение 5
Посуда, приборы, установки
для неорганического синтеза

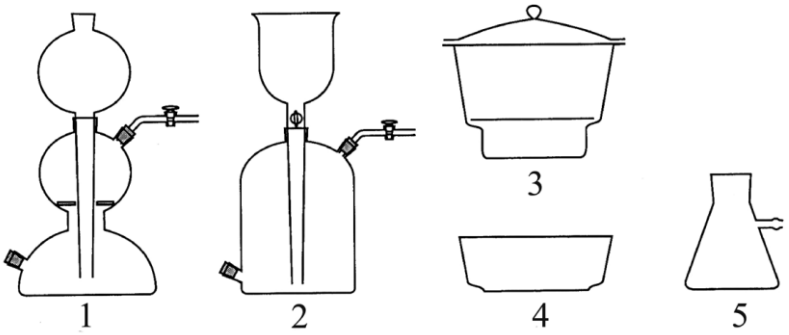


Рис. 1. Стеклянные лабораторные приборы:
1 – аппарат Киппа; 2 – газометр; 3 – эксикатор;
4 – кристаллизатор; 5 – колба Бунзена

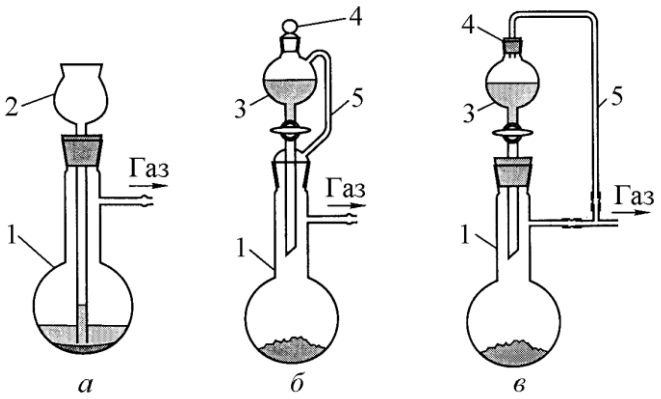


Рис. 2. Приборы для получения газов в колбе Вюрца
с длинной воронкой (*а*); с капельной воронкой «на
шлифах» (*б*) и «на пробках» (*в*):
1 – колба; 2 – длинная воронка; 3 – капельная воронка;
4 – пробка; 5 – трубка для выравнивания давления

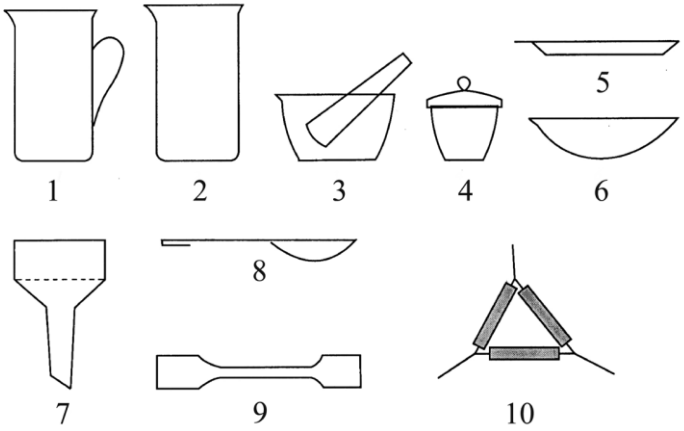


Рис. 3. Фарфоровая посуда: 1 – кружка; 2 – стакан; 3 – ступка с пестиком; 4 – тигель с крышкой; 5 – лодочка; 6 – чашка для упаривания; 7– воронка Бюхнера; 8 – фарфоровая ложка; 9– шпатель; 10 – треугольник

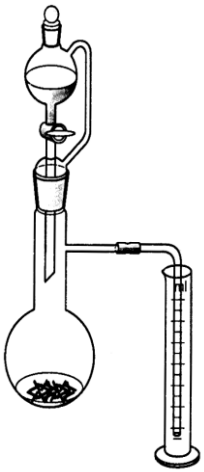


Рис. 4. Прибор для получения диоксида азота

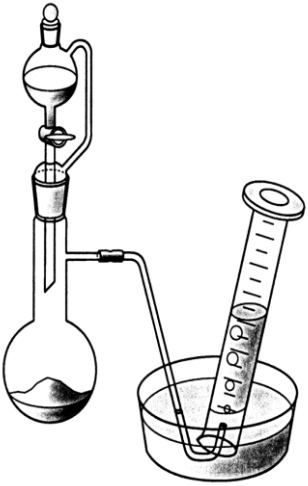


Рис. 5. Прибор для получения оксида азота (II)

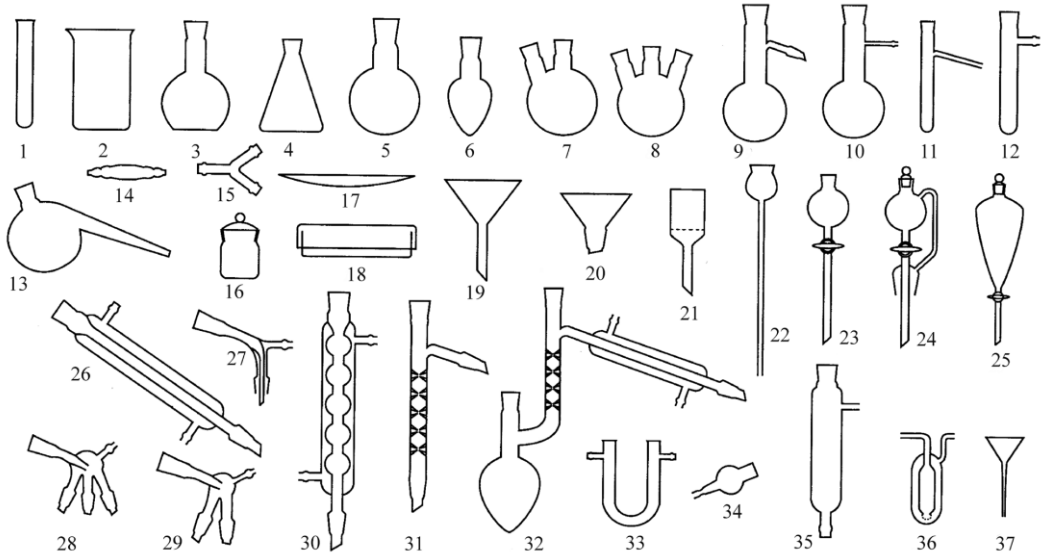


Рис. 6. Стеклянная химическая посуда: 1 – пробирка; 2 – стакан химический; 3 – колба плоскодонная; 4 – колба коническая (Эрленмейера); 5 – колба круглодонная; 6 – колба Кляйзена; 7 – колба двугорлая; 8 – колба трехгорлая; 9, 10 – колбы Вюрца; 11, 12 – пробирки Вюрца; 13 – реторта; 14 – переходник; 15 – тройник; 16 – бюкс; 17 – часовое стекло; 18 – чашка Петри; 19 – воронка химическая; 20 – воронка для сыпучих веществ; 21 – воронка со стеклянным фильтрующим дном; 22 – воронка длинная; 23, 24 – капельные воронки; 25 – воронка делительная; 26 – холодильник Либиха; 27 – аллонж; 28, 29 – «пауки»; 30 – холодильник шариковый; 31 – дефлегматор; 32 – прибор для перегонки; 33 – U-образная трубка; 34 – хлоркальциевая трубка; 35 – колонка осушительная; 36 – промывалка Мюнке; 37 – воронка Мюнке

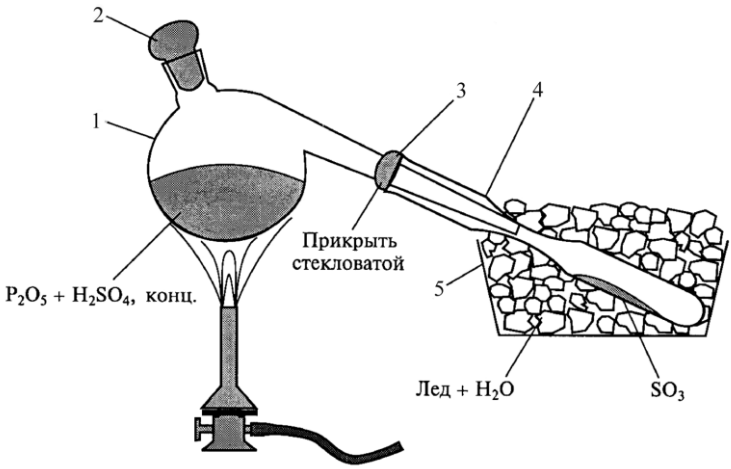


Рис. 7. Прибор для получения серного ангидрида:
1 – реторта; 2 – асбестовая пробка; 3 – стекловата;
4– пробирка-приемник; 5– баня со льдом и водой

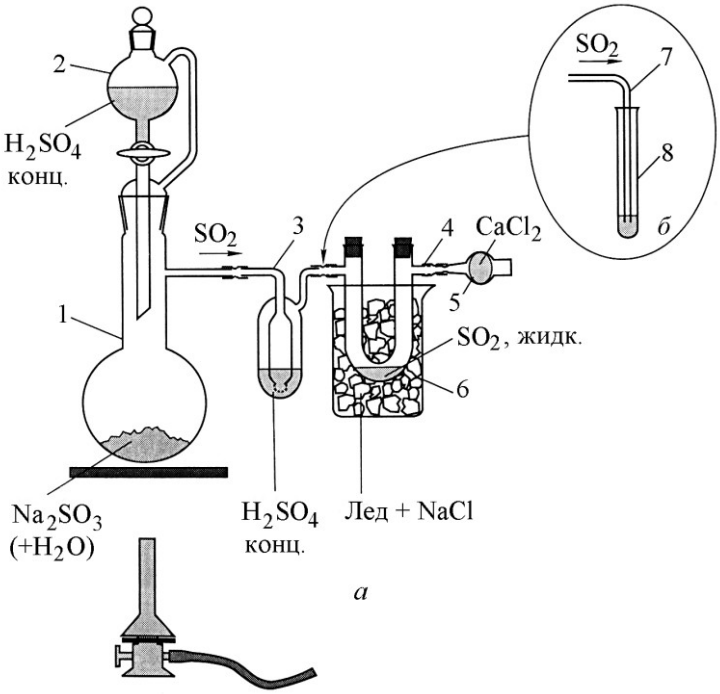


Рис. 8. Прибор для получения сернистого газа действием серной кислоты на сульфит натрия: *а* – сжижение газа; *б* – пропускание газа через раствор; 1 – колба Вюрца; 2 – капельная °Ронка; 3 – промывалка с серной кислотой; 4– U-образная трубка-приемник; 5– хлоркаль-Чиевая трубка; 6 – баня с охлаждающей смесью; 7 – газоотводная трубка; 8 – пробирка

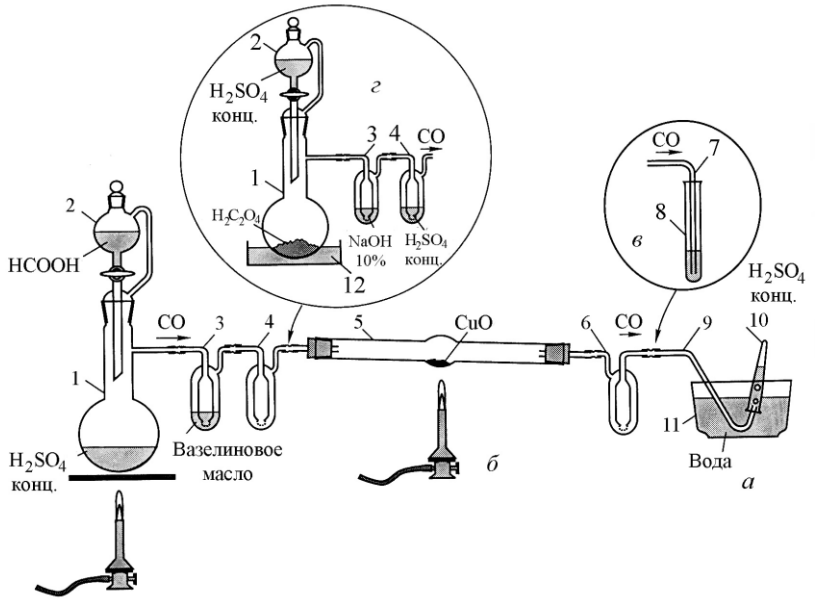


Рис. 9. Прибор для получения оксида углерода (II) и изучения его свойств: *а* – проверка оксида углерода (II) на чистоту; *б* – восстановление оксида меди в токе оксида углерода (II); *в* – исследование свойств оксида углерода (II); *г* – получение оксида углерода (II) действием концентрированной серной кислоты на щавелевую кислоту; 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3, 4, 6 – промывалки; 5 – трубка реакционная; 7, 9 – газоотводные трубки; 8, 10 – пробирки; 11 – кристаллизатор; 12 – баня песчаная

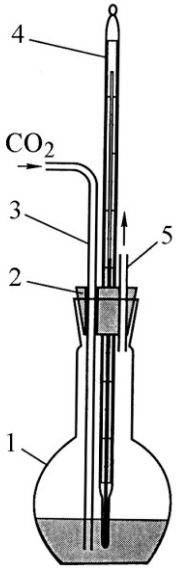


Рис. 10. Прибор для получения гидрокарбоната натрия:
1 – колба плоскодонная;
2 – пробка;
3 – газоподводящая трубка;
4 – термометр;
5 – газоотводная трубка

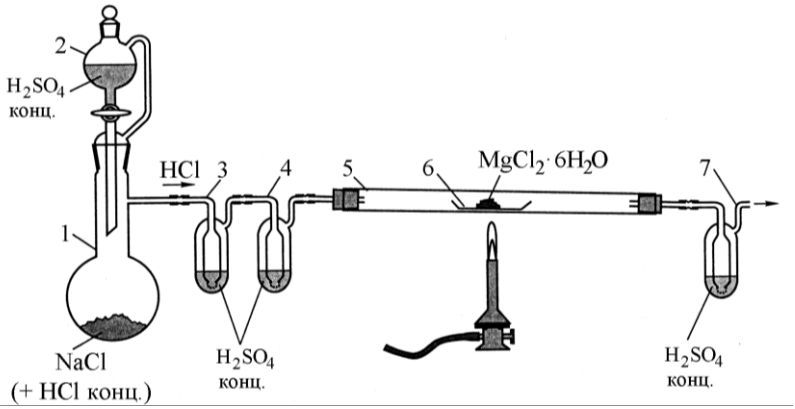


Рис. 11. Прибор для обезвоживания гексагидрата хлорида магния: 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3, 4, 7 – промывалки с серной кислотой; 5 реакционная (стеклянная) трубка; 6 – фарфоровая лодочка

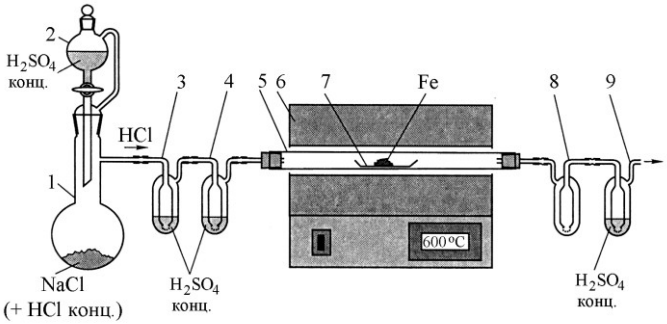


Рис. 12. Прибор для получения хлорида железа (II):
1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка;
3, 4, 9 – промывалки с серной кислотой;
5 – Кварцевая реакционная трубка; 6 – печь;
7 – фарфоровая лодочка;
8 – предохранительная промывалка

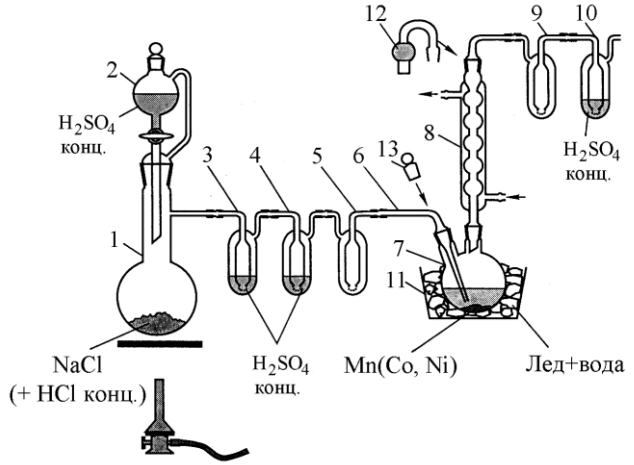


Рис. 13. Прибор для получения хлорида марганца (кобальта, никеля) в абсолютированном спирте: 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3, 4, 10 – промывалки с H_2SO_4 (конц.); 5, 9 – предохранительные промывалки; 6 – газоподводящая трубка; 7 – колба двугорлая; 8 – шариковый холодильник; 11 – баня со льдом и водой; 12 – хлоркальциевая трубка; 13 – пробка стеклянная

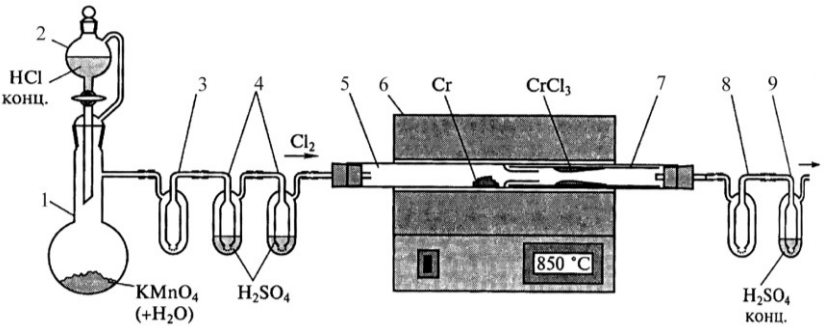


Рис. 14. Прибор для получения хлорида хрома (III):
1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка;
3, 8 – предохранительные промывалки;
4, 9 – промывалки с серной кислотой (конц.); 5 – реактор;
6 – трубчатая печь; 7 – вкладыш

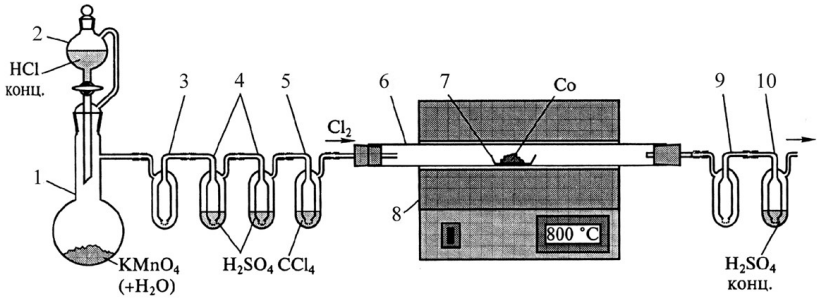


Рис. 15. Прибор для получения хлорида кобальта:
1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка;
3, 9 – предохранительные промывалки;
4, 10 – промывалки с H_2SO_4 (конц.);
5 – промывалка с $CC1_4$;
6 – реактор; 7 – лодочка; 8 – трубчатая печь

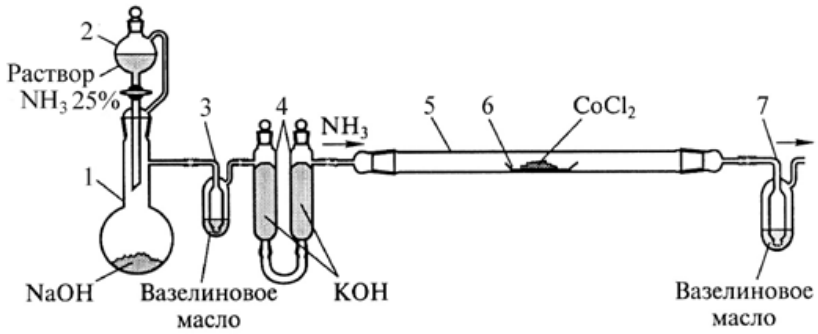


Рис. 16. Прибор для получения
хлорида гексаамминкобальта (II):
1 – колба Вюрца; 2– капельная воронка; 3, 7 – промывалки-
счетчики пузырьков; 4 – осушительные колонки;
5 – реактор; 6 – лодочка с хлоридом кобальта

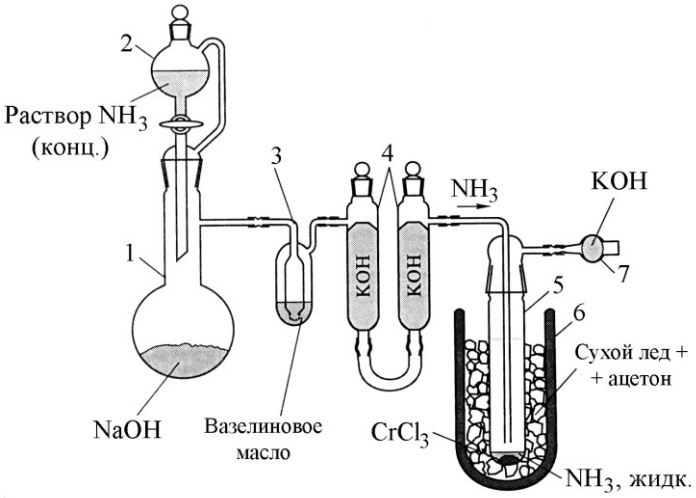


Рис. 17. Прибор для получения аммиакатов хлорида хрома:
1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – промывалка-
счетчик пузырьков; 4 – осушительные колонки;
5 – реактор; 6– сосуд Дьюара;
7– хлоркальциевая трубка

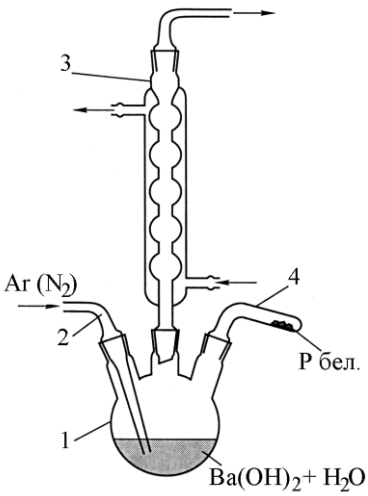


Рис. 18. Прибор для получения
фосфорноватистой кислоты:
1 – трехгорлая колба; 2 – газоподводящая трубка;
3 – шариковый холодильник; 4 – «палец»

Учебное пособие

Ашихмина Тамара Яковлевна

Неорганический синтез

Издательство ООО «О-Краткое».
610000, г. Киров, Динамовский проезд, 4, оф. 3
Тел./факс (8332) 32-28-39.
E-mail: okrat@okrat.ru

ISBN 978-5-91402-177-8

Подписано в печать 18.12.2014.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 22,32.
Тираж 100 экз. Заказ 1039.

Отпечатано с готового электронного оригинал-макета
в ООО «Кировская областная типография»,
610004, Россия, г. Киров, ул. Ленина, 2