



## Хлорид, сульфат и фосфат одновалентной меди

В.Н. Витер



Ниже вы узнаете, как синтезировать соли одновалентной меди на примере хлорида, сульфата и фосфата.

### Хлорид меди (I) $\text{CuCl}$

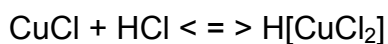
Как было сказано в предыдущей статье, при реакции металлической меди с хлоридом меди (II) в соляной кислоте образуется растворимый комплекс одновалентной меди  $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ . Выделить  $\text{CuCl}$  из такого раствора очень просто – достаточно разбавить его большим количеством воды. В результате комплекс разрушится, и хлорид меди (I) выпадет в виде белого осадка.

На дно колбы насыпьте кусочки медной проволоки (очищенные от лака) или медную стружку. Залейте медь солянокислым раствором  $\text{CuCl}_2$ , который мы получили в прошлом эксперименте (растворение меди в смеси  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Неплотно накройте колбу стеклянной пробкой и поставьте ее нагреваться на электрическую плитку. Отрегулируйте нагрев так, чтобы жидкость слегка кипела.



**Реакция меди с солянокислым раствором  $\text{CuCl}_2$**  фото В.Н. Витер

Буквально через несколько минут станет заметно, что раствор бледнеет. При дальнейшем кипячении раствор обесцветится.



Для того чтобы сместить равновесие последней реакции в лево, вылейте содержимое колбы в стакан с большим количеством воды<sup>1</sup>. Перед экспериментом воду желательно прокипятить и охладить в условиях минимального контакта с воздухом. Это необходимо, чтобы уменьшить окисление одновалентной меди.



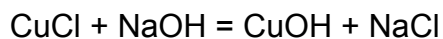
В результате содержимое колбы станет молочно-белым, а через несколько минут выпадет осадок. Декантрируйте (слейте) раствор с осадка, добавьте в колбу небольшое количество дистиллированной воды и быстро перенесите содержимое колбы на фильтр. После того, как раствор отфильтруется, полезно промыть продукт спиртом или ацетоном – это уменьшит окисление. Сушить хлорид меди CuCl можно

<sup>1</sup> В нашем эксперименте объем воды был в 10 раз больше объема раствора.

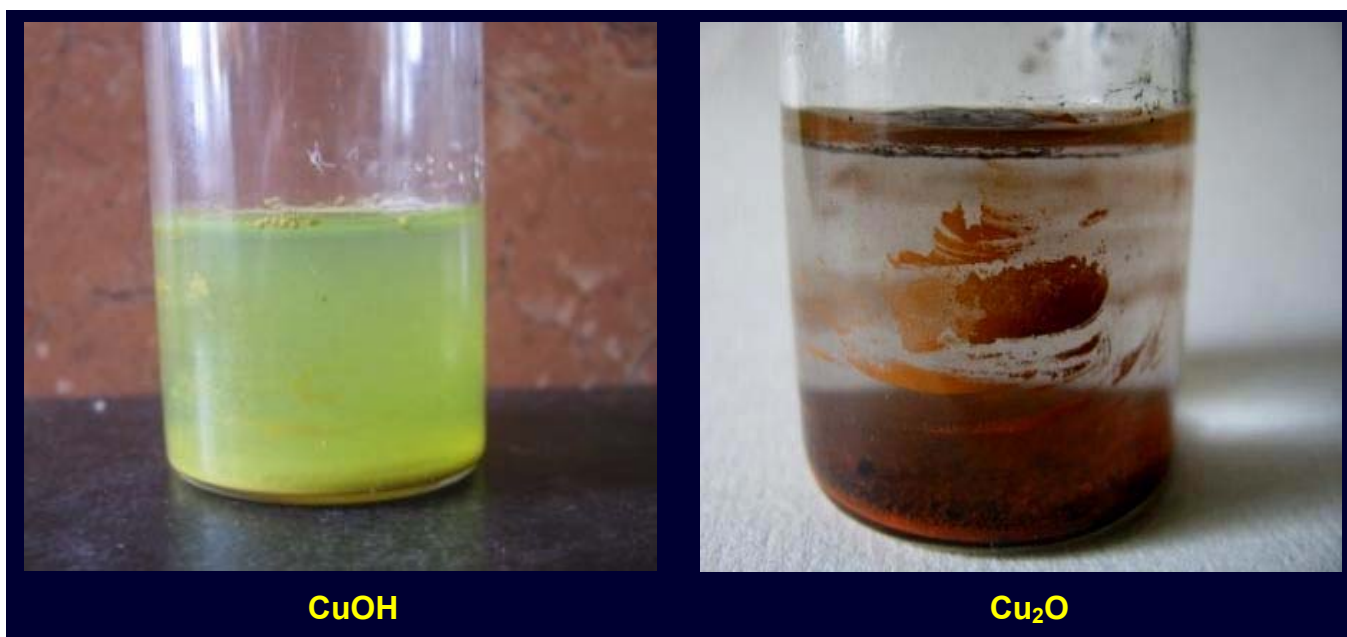


только в отсутствии воздуха – в мокром виде он легко окисляется. Но для некоторых экспериментов фильтровать  $\text{CuCl}$  совсем не обязательно – можно использовать его суспензию в воде.

К суспензии хлорида меди добавьте раствор едкого натра. Образуется желтый осадок гидроксида меди (I)  $\text{CuOH}$ :



Если стакан слегка подогреть на плитке, осадок станет красно-коричневого цвета – в результате образования  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



CuOH

Cu<sub>2</sub>O

Теперь к суспензии хлорида одновалентной меди добавьте раствор аммиака. Осадок растворится, раствор станет слегка синим. Но уже через несколько минут окраска раствора будет темно-синей.

Взаимодействие  $\text{CuCl}$  с раствором аммиака



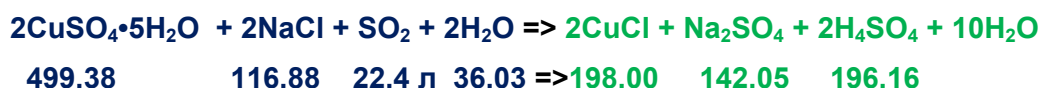
На воздухе влажный  $\text{CuCl}$  быстро окисляется, в результате белый осадок становится голубым и зеленым.



**Окисление влажного  $\text{CuCl}$  на воздухе**

В руководстве по препаративному неорганическому синтезу Г. Брауэра (т. 4) дано несколько способов получения хлорида меди (I) и описаны его основные свойства:

**Способ 1**



В нагретый до 60-70 °С теплый водный раствор, содержащий 50 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 24 г хлорида натрия, пропускают газообразный  $\text{SO}_2$  до тех пор, пока количество выпадающего  $\text{CuCl}$  не будет больше увеличиваться. Осадок отфильтровывают, отделяют с отсасыванием, для очистки снова растворяют в конц.  $\text{HCl}$ , разбавляют водой, затем декантируют и наконец на фильтре промывают ледяной уксусной кислотой и обезвоженным эфиром. Соль высушивают при 110 °С и хранят, исключив доступ воздуха и влаги.

**Способ 2** К кипящему раствору  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в ледяной уксусной кислоте, содержащей по крайней мере 50 об. % уксусного ангидрида, добавляют по каплям ацетилхлорид до тех пор, пока окраска не станет желтой. После 15 мин кипячения с обратным холодильником вещество на дне становится чисто-белым. Его фильтруют с отсасыванием, промывают ангидридом уксусной кислоты и сушат при 140-150 °С.

*Другие способы*

3. Нагревание  $\text{CuCl}_2$  с глицерином до 150-200 °С. Образовавшийся  $\text{CuCl}$  отфильтровывают, промывают спиртом и сушат в вакууме.



4. Восстановление  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

5. Восстановление  $\text{CuCl}_2$  с помощью  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

6. Восстановление  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  электролитической медью в кипящей  $\text{HCl}$ . После разбавления раствора водой при полном отсутствии воздуха выкристаллизовывается  $\text{CuCl}$ . (этот способ был рассмотрен выше – прим. ред.)

7. Сублимация продажного  $\text{CuCl}$  в потоке  $\text{HCl}$  или  $\text{Ag}$  над  $\text{Cu}$  при  $900^\circ\text{C}$

*Свойства.* М 98,99. Белый кристаллический порошок.  $t_{пл}$   $430^\circ\text{C}$ ;  $t_{кип}$   $1490^\circ\text{C}$ ;  $d$  4,41 ( $25^\circ\text{C}$ ), 3,677 ( $422^\circ\text{C}$ ). Кристаллическая структура типа цинковой обманки (пр. гр.  $F43m$ ;  $a=5,416 \text{ \AA}$ ). При  $407^\circ\text{C}$  превращается в высокотемпературную модификацию типа вюртцита (пр. гр.  $R6_3mc$ ;  $a=3,91 \text{ \AA}$ ,  $c=6,42 \text{ \AA}$ ). Энтальпия образования  $H_{298}^0$   $-138,1 \text{ кДж/моль}$ . Мало растворяется в воде (частично разлагается:  $2\text{CuCl} \Rightarrow \text{Cu} + \text{CuCl}_2$ ). На воздухе образуются зеленые основные хлориды. Растворяется в горячей конц.  $\text{HCl}$ , в концентрированных растворах щелочей и аммиака.

### Сульфат меди (I) $\text{Cu}_2\text{SO}_4$

Сначала попробуем получить сульфат одновалентной меди аналогично хлориду. Для этого в колбочке прокипятите кусочки медной проволоки с раствором  $\text{CuSO}_4$ , подкисленным серной кислотой. Легко убедиться, что никакой реакции не происходит – даже при длительном нагревании. Попытки получить  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  из хлорида или иодида одновалентной меди также не принесут успеха.

Для синтеза  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  используют взаимодействие меди с концентрированной серной кислотой при  $200^\circ\text{C}$ . Если мы не ставим задачи препаративного получения  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , то температуру контролировать не обязательно – достаточно нагреть кислоту до образования белых паров.

Итак, налейте в колбочку 15-20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , неплотно накройте ее стеклянной крышкой, и нагрейте на песчаной бане до образования белых паров. Теперь аккуратно небольшими порциями бросайте в нее кусочки медной проволоки. Добавление меди вызовет активное выделение газа и образование тумана. Жидкость в колбе станет темно-зеленой, постепенно выпадет серый осадок. Это и есть сульфат одновалентной меди. Когда выделение газа ослабеет, охладите колбу и осторожно слейте раствор с осадка. В колбу аккуратно (**опасайтесь брызг кислоты!**) добавьте 20 мл воды. Раствор станет голубым, серый осадок  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  постепенно (через несколько минут) превратится в красноватый осадок меди:





Реакция меди с концентрированной серной кислотой с образованием  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$



### Разложение осадка сульфата одновалентной меди при действии воды

(В колбе также видны остатки медной проволоки) фото В.Н. Витер

В результате разложения осадка голубая окраска раствора будет постепенно усиливаться.

Если необходимо выделить  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  в чистом виде, темно-зеленый раствор, полученный в результате растворения меди в кислоте, по каплям приливают к метанолу или смеси спирта с эфиром (1 : 1). Осадок промывают спиртом и сушат в вакууме.

Свойства. Почти белые кристаллы или серо-белый порошок,  $d$  3,605 (25 °С). Водой разлагается с образованием  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Cu}$ ; устойчив на сухом воздухе. Медленно разлагается во влажном воздухе. Легко разлагается при нагревании. При 200 °С окисляется с образованием  $\text{CuO}$  и  $\text{CuSO}_4$ . Энтальпия образования  $H^\circ_{298}$  -749,7 кДж/моль.

### Фосфат меди (I)

Теперь попробуем получить фосфат одновалентной меди с помощью восстановления фосфорнокислого раствора  $\text{Cu}$  (II) металлической медью. Для этого растворим в фосфорной кислоте основной карбонат меди – до синей окраски раствора, добавим обрезки медной проволоки и нагреем раствор. Легко убедиться, что реакция не идет.

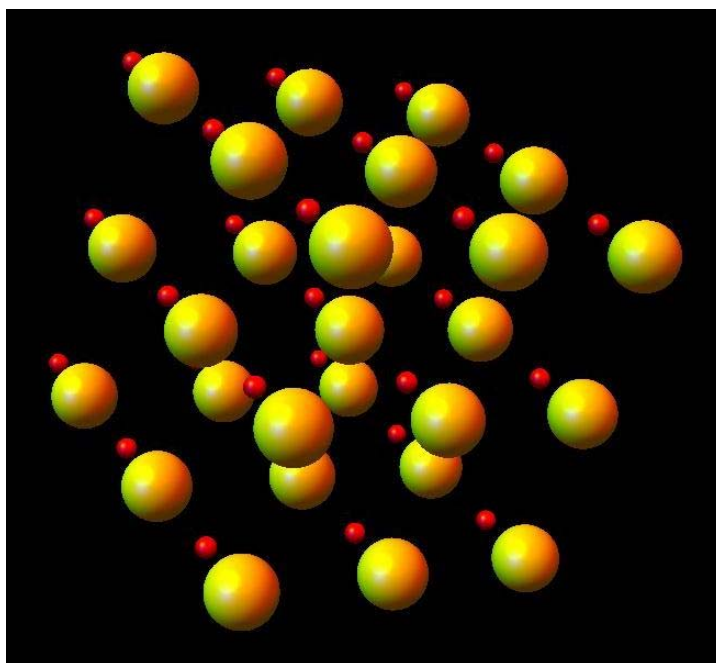


Вероятно, фосфат одновалентной меди можно получить каким-то другим методом? Ведь  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  тоже не образуется при восстановлении  $\text{CuSO}_4$ , зато его можно легко синтезировать с помощью реакции металла с кислотой.

Но в случае фосфата все гораздо сложнее – ортофосфат меди (I) синтезировать так и не удалось. Медь (I) в присутствии анионов фосфата становится нестабильной: она должна либо окислиться до  $\text{Cu(II)}$ , либо восстановиться до металла. Фосфат и одновалентная медь могут одновременно присутствовать в растворе только тогда, когда  $\text{Cu(I)}$  образует прочные комплексы с другими лигандами.

Мой коллега потратил полгода аспирантуры на попытки синтезировать фосфат меди (I), но никакие ухищрения не принесли успеха. Однажды он растворил  $\text{CuCl}$  в фосфорной кислоте и при охлаждении получил прозрачные игольчатые кристаллы. Кристаллы содержали медь, но совсем не содержали фосфора. Не трудно догадаться, что это был  $\text{CuCl}$ . Оказывается, что хлорид меди (I) можно переосаждать не только из соляной кислоты, но и из фосфорной. Группа авторов пыталась восстановить твердый  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  металлической медью при нагревании, но реакции не наблюдалось.

В литературе описан метафосфат меди (I) -  $\text{CuPO}_3$ , который образуется из  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  при высоких температурах. Однако существование  $\text{CuPO}_3$  как индивидуального вещества вызывает большие сомнения. Скорее всего, это стеклообразный продукт или сложная смесь. Получено несколько двойных фосфатов, которые содержат медь (I) и поливалентный катион, например,  $\text{Cu}^I\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (где  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$ ).



members.wri.com