

Д. В. Свиридов, Е. И. Василевская
Н. В. Логинова, О. В. Сергеева

Синтез неорганических соединений



ПОСОБИЕ

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Допущено

*Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальностям
«Химия (по направлениям)»,
«Химия лекарственных соединений»,
«Фундаментальная химия», «Химия высоких энергий»*

УДК 546.05(075.8)
ББК 24.12я73-1
С38

Авторы:
**Д. В. Свиридов, Е. И. Василевская,
Н. В. Логинова, О. В. Сергеева**

Рецензенты:
кафедра химии Витебского государственного
университета имени П. М. Машерова (заведующий кафедрой
кандидат биологических наук *О. М. Балаева-Тихомирова*);
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук *А. И. Кулак*

Синтез неорганических соединений : учеб. пособие / Д. В. Свиридов
С38 [и др.]. — Минск : БГУ, 2018. — 235 с.
ISBN 978-985-566-587-9.

Учебное пособие предназначено для лабораторного практикума по неорганической химии, направлено на освоение начал химического эксперимента и методик синтеза в рамках курса «Неорганическая химия» и раздела «Неорганические лекарственные вещества» в курсе «Фармацевтическая химия». Наряду с методиками синтеза разного уровня сложности в пособии рассмотрены теоретические основы неорганического синтеза.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям «Химия (по направлениям)», «Химия лекарственных соединений», «Фундаментальная химия», «Химия высоких энергий».

УДК 546.05(075.8)
ББК 24.12я73-1

ISBN 978-985-566-587-9

© БГУ, 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое вашему вниманию учебное пособие представляет собой практикум по синтезу широкого круга неорганических соединений. Хотя оно предназначено прежде всего для студентов химического факультета классического университета, однако может быть использовано и в других учреждениях высшей школы с соответствующей специализацией. Издание по принципам построения и подходам к изложению материала основывается на ставшем уже классическим учебном пособии В. В. Свиридова, Г. А. Попковича, Е. И. Василевской «Неорганический синтез» (Минск, 2000), на котором воспитано целое поколение профессиональных химиков. С учетом изменений, произошедших в последнее десятилетие в учебных программах и методике преподавания химии, а также с открытием новых специальностей («Фундаментальная химия», «Химия лекарственных соединений» и «Химия высоких энергий») нами были полностью переработаны методики синтеза, включен новый раздел, касающийся синтеза неорганических лекарственных соединений, добавлены методики синтеза повышенной сложности, а в приложение включены справочные данные, необходимые для планирования синтеза, перечень требований к зачетному синтезу (курсовой работе).

В задачи учебного пособия входит обучение студентов навыкам выполнения химического эксперимента (работа с химической посудой, некоторыми приборами и веществами, приготовление растворов определенного состава, проведение нагревания и охлаждения веществ и растворов, очистка и высушивание веществ, обработка и оформление результатов эксперимента) и освоение методов синтеза неорганических соединений различных классов.

Учебное пособие состоит из трех тематических блоков. Во вводном разделе излагаются общие правила организации работы в учебной химической лаборатории и безопасного обращения с химическими веществами, приборами и оборудованием; способы очистки химической посуды, приготовления растворов (в том числе и неводных) и определения их состава; методы очистки твердых, жидких и газообразных веществ, получения газов и разделения смесей твердых веществ; принципы утилизации вредных отходов в учебной химической лаборатории.

Далее рассмотрены процесс синтеза неорганических соединений и основы неорганического синтеза применительно к задачам учебного практикума в высшей школе. Приводится описание методик синтезов неорганических соединений. Последовательность методик в книге совпадает с последовательностью изучения материала в теоретическом курсе (соединения *p*-, *s*-, *d*-элементов). В отдельные разделы вынесены методики синтезов по полумикрометоду и синтезов с использованием электрического тока.

Заключительная часть учебного пособия содержит методики синтезов для практикума «Неорганические лекарственные вещества», который реализуется при подготовке специалистов в области синтеза и анализа лекарственных средств. Изучение теоретиче-

ских основ получения лекарственных и вспомогательных веществ в курсе фармацевтической химии дополняется выполнением лабораторных работ по их получению, выделению, очистке и исследованию нормируемых показателей качества, проверке подлинности и чистоты в соответствии с требованиями нормативной документации, в частности фармакопейных статей.

В процессе выполнения практикумов студенты знакомятся с синтезом при разной температуре в водном и неводном растворах, твердой фазе, на воздухе и в инертной атмосфере. При этом они усваивают экспериментальные навыки работы с неорганическими веществами (получение, очистка, хранение, взвешивание, измерение объема), химической посудой и приборами (микроскопы, термостаты, pH-метры, электролизеры, потенциостаты, высокотемпературные печи), навыки сборки несложных приборов, приготовления растворов и твердых смесей с определенным содержанием компонентов, нагревания и охлаждения вещества и растворов, простейшего исследования химических свойств веществ.

В соответствии с задачами практикумов методики проведения синтезов содержат описание хода работы и вопросы, для ответа на которые требуется уяснить особенности метода синтеза, химизм протекающих реакций, правила выполнения химических операций, характер опасности при работе с каждым из веществ. Методики синтезов в начальной части пособия подробно описывают все операции и схемы приборов, позже в них задается лишь общий ход работы, студентам предлагается самостоятельно внести уточнения. В практикуме «Неорганические лекарственные вещества» все методики синтезов предполагают самостоятельную работу студентов с литературными источниками. Детальную информацию о свойствах исходных веществ и продуктов синтеза студенты находят в учебной и справочной литературе. Некоторые данные содержатся в приложениях 1–10.

В учебное пособие также включены индивидуальные задания для реализации частично поискового подхода, вопросы и ситуационные задачи для самоконтроля. Вопросы, задания и методики синтезов повышенной сложности отмечены звездочкой (*). Часть индивидуальных заданий и вопросов для самоконтроля составлена с учетом особенностей специализации. Для студентов, специализирующихся в области химии лекарственных соединений, эти задания выделены двумя звездочками (**).

В практикуме по неорганическому синтезу вырабатываются навыки, которые можно рассматривать как элементы научного исследования: умение применять теоретические знания в конкретной ситуации, самостоятельно планировать несложный химический эксперимент, обосновывать правильность его проведения, рационально использовать посуду, приборы и реактивы, наблюдать за ходом эксперимента, обобщать и объяснять установленные факты, аргументировать выводы и утверждения, вести целенаправленный поиск нужной информации в справочной и учебной литературе. Эти навыки реализуются при выполнении курсовой работы и зачетного синтеза по неорганической химии. Требования к структуре и содержанию курсовой работы по неорганической химии приведены в приложении 11.

В завершение хотелось бы подчеркнуть, что учебное пособие базируется на большом опыте преподавания методов неорганического синтеза, накопленном на кафедре неорганической химии Белорусского государственного университета за многие годы педагогической практики. Авторы благодарны всем сотрудникам кафедры за полезные замечания, высказанные в ходе обсуждения содержания данного учебного пособия, а также рецензентам — за глубокий критический анализ подготовленной рукописи. Особенно признательны доценту Г. А. Попкович за доброжелательный интерес к нашей работе и ценные советы, в немалой степени способствовавшие ее совершенствованию.

Замечания и предложения просим направлять по адресу: 220050, г. Минск, ул. Ленинградская, 4, химический факультет БГУ, кафедра неорганической химии.

Глава 1

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В УЧЕБНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При работе с химическими веществами и выполнении любой работы в химической лаборатории нужно соблюдать обязательные правила обращения с приборами и реактивами. Типовые инструкции по технике безопасности должны находиться в химической лаборатории.

1.1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Перед началом проведения лабораторных работ по химии студент должен пройти инструктаж по технике безопасности, изучить действующую инструкцию по работе в данной лаборатории и расписаться в специальном журнале.

2. До начала выполнения работы следует прочитать соответствующее описание, подготовить посуду и оборудование, выяснить непонятные вопросы и только после этого приступать к эксперименту.

3. При работе необходимо соблюдать порядок и точную последовательность операций, а также меры предосторожности.

4. Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке, не загромождать его ненужными предметами. Методические указания, книги и конспекты во время выполнения работы надо оберегать от попадания на них воды, химических реактивов. Категорически запрещается использовать книги в качестве подставок для склянок с реактивами и пр. Перед уходом из лаборатории необходимо привести рабочее место в порядок (вымыть посуду, выключить воду, электронагревательные приборы). Проверка состояния рабочего места проводится дежурным по лаборатории.

5. При пользовании реактивами рекомендуется придерживаться следующих правил:

- реактивы общего пользования, а также склянки с концентрированными растворами кислот и щелочей не уносить на рабочее место;
- перед использованием реактива внимательно изучить этикетку на склянке. На этикетке кроме названия (или формулы) должно быть указание о чистоте ре-

актива: технический (т.), чистый (ч.), чистый для анализа (ч. д. а.), химически чистый (х. ч.). Этикетки на склянках с растворами должны содержать указания о концентрации раствора. Если на склянке с реактивом нет этикетки или подписи, пользоваться им нельзя;

- если указания о дозировке реактивов отсутствуют, то надо брать реактивы в возможно меньшем количестве;

- неизрасходованные реактивы **нельзя** выливать или высыпать обратно в ту посуду, из которой они были взяты. Следует помещать их (по указанию преподавателя) в специальные склянки-сборники или мусорницы. Остатки растворов, содержащие серебро, бром и иод, необходимо выливать в специальные сосуды, находящиеся в вытяжных шкафах;

- все склянки с растворами следует держать закрытыми и открывать их только на время употребления; закрывая склянки, не путать пробки во избежание загрязнения реактивов;

- сухие реактивы брать чистым и сухим шпателем или специальной ложечкой; **нельзя** использовать металлический шпатель для отбора веществ, взаимодействующих с материалом шпателя;

- если реактив отбирают пипеткой, то нельзя той же пипеткой, не вымыв ее, брать реактив из другой склянки.

6. Проведение всех лабораторных работ возможно только после согласования с преподавателем.

7. Во время лабораторных работ необходимо внимательно следить за ходом опытов и замечать все изменения. Запись наблюдений и уравнений реакций делать сразу же после опыта в лабораторном журнале.

1.2. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Во избежание несчастных случаев необходимо обязательно соблюдать **правила техники безопасности**.

1. Все работы с ядовитыми, сильно и неприятно пахнущими веществами, концентрированными растворами кислот и щелочей следует проводить в вытяжном шкафу. При работе дверцу вытяжного шкафа поднять на $1/4$ – $1/5$ ее высоты, а после окончания работы закрыть.

2. Опыты с легковоспламеняющимися веществами проводить вдали от огня.

3. Нюхать вещества, не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары или газы легким движением руки. **Сильные яды нюхать нельзя!**

4. Со всеми веществами в химической лаборатории следует обращаться как с более или менее ядовитыми; необходимо знать меры оказания первой помощи при отравлениях хлором, бромом, сероводородом и др.; нельзя принимать пищу в лаборатории.

5. При наливании реактивов не наклоняться над сосудом, чтобы брызги не попали на лицо или одежду.

6. При работе с твердыми щелочами (дробление крупных кусков, приготовление смесей для сплавления и т. д.) обязательно надевать защитные очки. Брать

щелочь только щипцами или пинцетом. Растворять щелочи следует путем постепенного прибавления их к заранее рассчитанному объему воды.

7. При растворении концентрированных кислот, особенно серной, осторожно вливать небольшими порциями кислоту в воду, а не наоборот; в этом случае желательно работать в резиновых перчатках.

Необходимо помнить, что концентрированная азотная кислота способна вызывать воспламенение некоторых органических веществ (ветошь, промасленная бумага, древесные стружки и т. д.).

1.3. РАБОТА С ПОСУДОЙ И ЕЕ ОЧИСТКА

Для работы в химической лаборатории используют посуду, изготовленную из специальных сортов стекла. Такая посуда выдерживает действие различных химических реагентов, устойчива к резкому перепаду температур и может подвергаться сильному нагреванию. Стеклоянная химическая посуда, используемая для нагревания, обычно *тонкостенная* и выдерживает лишь незначительные механические нагрузки, поэтому при работе следует соблюдать осторожность. Нельзя использовать посуду с трещинами, а осколки разбившейся посуды нужно убирать с помощью щетки и совка, а не руками.

Толстостенную стеклянную посуду (экзикаторы, кристаллизаторы, колбы Бунзена и др.) следует оберегать от неравномерного нагревания: например, не помещать в нагретый сушильный шкаф, не наливать в них очень горячие жидкости, не мыть их очень горячей водой.

В некоторых случаях используют *фарфоровую* или *металлическую посуду*, а при сборке приборов — корковые и резиновые пробки, резиновые и полимерные (силиконовые) трубки. Более подробное описание посуды, используемой в лаборатории, и правила работы с ней можно найти в пособиях [1–5].

В химических лабораториях категорически запрещается использовать грязную посуду и оборудование. Даже незначительные загрязнения могут резко и непредсказуемо повлиять на ход эксперимента, а иногда даже привести к несчастным случаям.

Стеклоянная посуда, используемая в лаборатории, считается чистой, если после ополаскивания вода стекает со стенок, не образуя отдельных капель.

От механических загрязнений посуду очищают с помощью ерша и небольшого количества воды. При этом надо следить за тем, чтобы ерш не оцарапал стенки и не пробил дно у пробирок, для чего на конец ерша надевают кусочек резиновой трубки или поролона. Затем посуду промывают водой и обрабатывают раствором мыла, карбоната натрия (соды), органическими растворителями (хлороформ, ацетон, спирт, эфир и др.). Мытье с применением органических растворителей следует проводить вдали от огня и нагревательных приборов. Первичное ополаскивание посуды, загрязненной легколетучими, вредными или дурно пахнущими веществами, следует производить в вытяжном шкафу.

Часто для мытья посуды используют растворы, которые химически взаимодействуют с загрязнениями: растворы неорганических кислот, спиртовые растворы

щелочи, щелочной раствор перманганата калия. При использовании щелочного раствора перманганата калия на стекле может образоваться налет или осадок бурого цвета. Особенно часто они образуются, если стекло было загрязнено жиром или другими легко окисляющимися органическими веществами. Для удаления осадка посуду промывают разбавленной соляной кислотой, раствором щавелевой (или другой органической) кислоты. Разбавленную соляную кислоту применяют также для удаления ряда нерастворимых в воде минеральных веществ.

Эффективным моющим средством является *хромовая смесь* (10 % раствор дихромата калия или натрия в концентрированной серной кислоте), особенно в нагретом виде.

Для приготовления хромовой смеси в фарфоровом стакане на плитке (в вытяжном шкафу!) нагревают концентрированную серную кислоту объемом 1 дм³ до температуры 50–60 °С, затем в кислоту добавляют мелкоизмельченный Na₂Cr₂O₇ или K₂Cr₂O₇ массой 20–30 г и перемешивают до полного растворения соли. Хромовую смесь оранжево-коричневого цвета и сиропообразной консистенции следует хранить в плотно закрытом толстостенном фарфоровом сосуде в вытяжном шкафу. Хромовую смесь можно применять неоднократно. После длительного использования она приобретает зеленый цвет и считается непригодной для очистки посуды. Это связано с образованием зеленого сульфата хрома(III), который моющим действием не обладает.

Хромовую смесь наливают на 1/3–1/4 объема в промываемый сосуд, который предварительно ополаскивают водой, и осторожно смачивают ею внутренние стенки сосуда. Затем хромовую смесь сливают в тот сосуд, в котором она хранится, смачивая при этом путем поворачивания края посуды. Мелкую посуду (переходники, аллонжи, микропробирки и др.) целиком окунают в хромовую смесь, из которой вынимают пинцетом или щипцами. После этого посуду промывают водопроводной и дистиллированной водой.

Хромовая смесь разъедает кожу и ткани, поэтому при ее использовании необходимо строго соблюдать требования техники безопасности, обязательно работать в защитных очках или в маске. Если смесь попала на руки или одежду, то пораженное место нужно немедленно промыть большим количеством воды, затем разбавленным раствором аммиака или соды и снова водой. Хромовую смесь, потерявшую со временем окислительные свойства, нельзя выливать в мойку (!), а необходимо утилизировать согласно инструкции по технике безопасности. В лаборатории должны быть предусмотрены специальные емкости для кислых сливов.

Если заранее неизвестно, какой метод очистки стоит предпочесть, начинают с самого простого и общедоступного – мытья горячей водой. Использовать более эффективные средства очистки следует только в тех случаях, когда загрязнения не отмываются водой. Мыть посуду должен непосредственно работавший с ней сотрудник сразу же после ее использования.

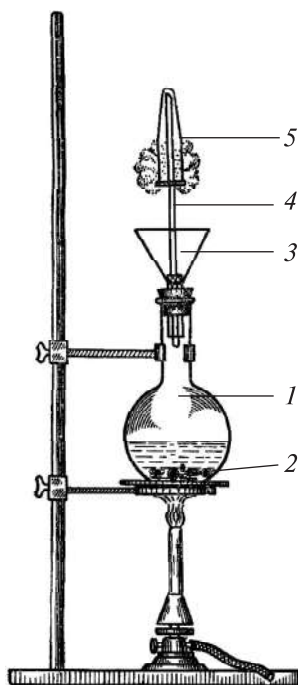
Высокой степени чистоты добиваются при обработке вымытой посуды водяным паром – *пропариванием*. Простейший прибор для проведения этой операции показан на рис. 1. Пропаривание обычно продолжается около часа.

Посуду сушат на воздухе или в сушильных шкафах при 100–120 °С. Сушку можно осуществлять путем продувки нагретым воздухом.

Иногда для быстроты высушивания посуду ополаскивают изнутри небольшим количеством этилового спирта или ацетона, затем чистым диэтиловым эфиром, удаляя остаток спирта. Остаток эфира (или ацетона) удаляют, продувая воздух.

Рис. 1. Приспособление для мытья посуды паром (пропаривание):

- 1 — колба с кипящей дистиллированной водой;
- 2 — центры кипения;
- 3 — стеклянная воронка;
- 4 — стеклянная трубка;
- 5 — пропариваемая посуда



Для работ, связанных с применением абсолютно безводных веществ, посуду непосредственно перед работой необходимо либо обжечь, либо прогреть в сушильном шкафу при 200 °С не менее часа.

** В фармацевтической лаборатории предъявляют особые требования к чистоте посуды, поскольку на ее стенках, обработанных хромовой смесью, органическими растворителями, обычно остаются следовые количества веществ, которые могут попасть в синтезируемый в этой посуде лекарственный препарат. Ионы хрома, как известно, даже в чрезвычайно малых концентрациях являются сильными биологическими ядами для некоторых ферментных систем.

Последовательность операций и условия очистки посуды, используемой в фармацевтической практике, приведены в Государственной фармакопее Республики Беларусь (далее — ГФ) — сборнике стандартов и положений, нормирующих качество лекарственных средств. Посуду из нейтрального стекла и фарфора замачивают в течение 20–25 мин в растворе моющих средств при температуре 50–60 °С, сильно загрязненную — 2–3 ч. Согласно нормативно-технической документации в качестве моющих средств используют взвеси порошка горчицы (1 : 20), 0,24 % водные растворы дезмола, смесь сульфанола с триполифосфатом натрия (1 : 9) и др. После замачивания посуду моют в этом же растворе с помощью ерша. Хорошо очищенной считается посуда, со стенок которой вода стекает равномерно, не оставляя капель. Затем стеклянную и фарфоровую посуду ополаскивают 3 раза свежеперегнанной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 150–160 °С в течение 60 мин. Иногда посуду стерилизуют сухим воздухом в специальных стерилизаторах.

Очистка полимерной посуды имеет свои особенности. Ее моют, не допуская длительного замачивания, нагретым до 50 °С раствором моющих средств без пар-

фюмерных отдушек, ополаскивают дистиллированной водой и сушат при температуре $\leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ не более 3 ч.

Новые резиновые пробки моют в 0,5 % растворе нейтрального моющего средства при температуре $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (соотношение массы пробок и раствора моющего средства примерно 1 : 5), затем промывают горячей водой, кипятят в 1 % растворе гидрокарбоната натрия, промывают дистиллированной водой и выдерживают в течение часа при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в паровом стерилизаторе в сосудах с водой.

Индивидуальные задания

1. Пользуясь доступными литературными источниками, составьте инструкции по технике безопасности при работе с концентрированной серной или азотной кислотой, солями меди, твердыми щелочами.

2. Вымойте предоставленную вам лаборантом химическую посуду. Качество выполнения работы проверьте после проведения пропаривания.

3. Составьте подробную инструкцию по мытью посуды в химической лаборатории для начинающего лаборанта со средним образованием (с учетом требований техники безопасности).

**4. Составьте план очистки посуды, в которой будет синтезироваться лекарственное вещество. В плане укажите последовательность химических операций при проведении очистки и необходимые для этого реактивы.

Вопросы для самоконтроля

1. Выберите из перечисленных ниже условий сушки химической посуды те, которые следует выполнять для толстостенных стеклянных изделий:

- размещение на полках сушильного шкафа;
- размещение на наклонных колышках;
- внесение в холодный сушильный шкаф, а затем включение его обогрева;
- внесение посуды в нагретый до $110\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ сушильный шкаф;
- размещение высушенной горячей посуды на специальных керамических подставках при комнатной температуре.

2. Приведите составы нескольких (двух-трех) моющих смесей. Рассмотрите принцип их действия.

*3. Выпишите из нескольких справочников условия приготовления хромовой смеси. Совпадают ли они? Почему?

*4. Чем определяются свойства хромовой смеси как моющего средства? Предложите схему реакций, которые протекают при удалении органических загрязнений под действием хромовой смеси. Можно ли, пользуясь хромовой смесью, очистить посуду от накипи? Ответ обоснуйте.

*5. Можно ли при приготовлении хромовой смеси серную кислоту заменить щелочью? Можно ли вместо концентрированной взять разбавленную серную кислоту, концентрированную азотную кислоту? Для обоснования ответа ознакомьтесь со свойствами хромата калия по доступному вам учебнику неорганической химии.

Глава 2

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

2.1. СОСТАВ РАСТВОРА И СПОСОБЫ ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ВЫРАЖЕНИЯ

Состав раствора определяется содержанием растворенного в нем вещества и растворителя. Для приближенного выражения состава раствора пользуются понятиями «концентрированный раствор», «разбавленный раствор».

Концентрированным называется раствор, в котором масса растворенного вещества соизмерима с массой растворителя, т. е. отличается не более чем в 10 раз. Например, водный раствор с массовой долей соли 0,5 – концентрированный, а 0,05 – разбавленный.

Количественно состав раствора выражается в долях (массовая и молярная) и размерными величинами (молярная и массовая концентрации, моляльность).

Массовая доля вещества в растворе (w) выражается отношением части (массы вещества) к целому (массе раствора, равной сумме масс вещества и растворителя):

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-рителя}}}.$$

В растворе массой 100 г с массовой долей хлорида натрия 0,1 содержатся хлорид натрия массой 10 г и вода массой 90 г. Эта величина может быть выражена в других единицах: промилле (‰) – в тысячных долях; смн⁻¹ – в миллионных долях. В медицинской литературе встречается также обозначение массовой доли в несистемных единицах: грамм-процентах – г% (равнозначно процентам по терминологии СИ); миллиграмм-процентах – мг% и в микрограмм-процентах – мкг%. Тогда для раствора с массовой долей 0,1 можно записать следующие соотношения:

$$w = 0,1 = 10 \% = 100 \text{ ‰} = 100\,000 \text{ смн}^{-1},$$

а при использовании несистемных единиц, принятых в медицине, эти соотношения выглядят иначе:

$$w = 10 \text{ г}\% = 10\,000 \text{ мг}\% = 10\,000\,000 \text{ мкг}\%.$$

Молярная концентрация растворенного вещества (C) выражается отношением количества этого вещества ($n_{\text{в-ва}}$) к объему раствора ($V_{\text{р-ра}}$):

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}.$$

Единица молярной концентрации — моль/дм³. Например, раствор, в котором молярная концентрация растворенного вещества равна 1 моль/дм³, может быть обозначен как 1 М (одномолярный раствор). Аналогично записи 0,1 М, 0,01 М и 0,001 М обозначают соответственно деци-, санти- и миллимолярный растворы, т. е. 1 дм³ таких растворов содержит соответственно 0,1, 0,01 и 0,001 моль вещества.

Молярная концентрация вещества эквивалента (устар. *нормальная, эквивалентная*) $C_{\text{н}}$ выражается отношением эквивалентного количества вещества ($n_{\text{эк}}$) к объему раствора ($V_{\text{р-ра}}$):

$$C_{\text{н}} = \frac{n_{\text{эк}}}{V_{\text{р-ра}}}.$$

Единица эквивалентной концентрации — моль/дм³ (часто обозначается как н). Например, раствор с молярной концентрацией вещества эквивалента $C_{\text{н}} = 1$ моль/дм³ может быть обозначен как 1 н.

При выборе количественного выражения состава раствора следует учитывать зависимость объема раствора от температуры. Поэтому если раствор используется для исследования в неизотермических условиях, его состав целесообразнее характеризовать моляльностью, молярной или массовой долями компонента раствора. Эти три количественные характеристики состава раствора не зависят от температуры.

Моляльность раствора (m или b) выражается отношением количества растворенного вещества к массе растворителя:

$$b = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-рителя}}}.$$

Единица измерения моляльности — моль/кг. В случае одномоляльного раствора растворитель массой 1000 г содержит 1 моль растворенного вещества.

Молярная доля компонента (χ) — отношение количества вещества данного компонента к общему количеству вещества раствора:

$$\chi = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}.$$

Величина χ обычно выражается в долях единицы, но ее можно выражать и в %, ‰, смн⁻¹. В бинарных растворах с заданной молярной долей вещества χ молям вещества соответствует $(1 - \chi)$ моль растворителя.

В специальной литературе, кроме упомянутых выше, используют и другие несистемные единицы для выражения состава раствора. Например, жесткость воды ($J_{\text{общ.}}$) количественно выражают числом *миллиэквивалентов* (мэкв) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л (1 дм³) воды. Поскольку миллиэквивалент Ca^{2+}

равен 20,04 мг, а миллиэквивалент Mg^{2+} равен 12,16 мг, то общую жесткость воды (мэкв/л) можно выразить формулой

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16}.$$

Вода с $\text{Ж}_{\text{общ}} < 1,5$ мэкв/л (например, дождевая) считается очень мягкой, а с $\text{Ж}_{\text{общ}} > 12$ мэкв/л (например, морская) — очень жесткой.

Для оценки качества окружающей среды наиболее часто используют ПДК — *предельно допустимую концентрацию* загрязняющих веществ (в мг/дм³ или мг/м³), которая при ежедневном воздействии на организм человека в течение длительного времени не вызывает патологических изменений или заболеваний, а также не нарушает нормальной жизнедеятельности. Например, ПДК для аммиака в воздухе населенных мест: среднесуточная — 0,04 мг/м³, максимальная разовая — 0,2 мг/м³, ПДК в воде — 2 мг/дм³.

По смыслу к ПДК близка еще одна мера — *допустимая суточная доза* (ДСД), или количество вещества, попадающего в организм без выраженных последствий по определенному показателю в течение среднего срока жизни.

Токсичность характеризуется дозой вещества, способной вызвать определенную степень отравления. *Летальная доза* ЛД₅₀ (или ЛД₁₀₀) оценивается массой вещества в миллиграммах на 1 кг живой массы, приводящей к гибели 50 % организмов при определенном способе введения (внутрь, на кожу и т. д., кроме ингаляции) в течение двух недель последующего наблюдения. Токсичными считаются все вещества с малым значением ЛД. Так, *ударная летальная доза* ЛД₁₀₀, т. е. введенная в организм одномоментно, для классических ядов — цианида калия и стрихнина — составляет соответственно 10 мг/кг и 0,5 мг/кг, а для природного токсина органического происхождения, вырабатываемого микроводорослями, — политоксина — $5 \cdot 10^{-4}$ мг/кг. Для сульфита натрия (по оксиду серы(IV)) ЛД₅₀ равна 600–700 мг/кг, а для стеаратов кальция и бария соответственно 10 000 и 319,11 мг/кг.

****** В фармацевтической практике чаще всего количественный состав раствора выражается процентным содержанием в нем растворенного вещества. В этом случае используют три способа выражения состава раствора в процентах: объемный, массовый, массообъемный.

Объемное процентное содержание показывает, сколько кубических сантиметров жидкого вещества содержится в растворе объемом 100 см³. Например, 70 % раствор этилового спирта содержит 70 см³ спирта в 100 см³ раствора.

Массовое процентное содержание показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 г раствора. Например, 10 % раствор анестезина в касторовом масле содержит 10 г вещества в 100 г растворителя.

Массообъемное процентное содержание показывает, сколько граммов вещества содержится в растворе объемом 100 см³. Например, 10 % раствор хлорида кальция содержит CaCl_2 массой 10 г в растворе объемом 100 см³.

Достаточно часто в фармацевтической практике используют также способы выражения состава раствора *по количественному отношению растворенного вещества к растворителю*. При этом состав раствора записывается либо в виде суммы весовых частей растворенного вещества и растворителя (например, выражение 1 + 5 указывает, что одна весовая часть вещества содержится в пяти весовых частях

растворителя), либо как число весовых частей растворенного вещества, содержащегося в определенном объеме (см^3) раствора (например, выражение 1 : 10 указывает, что 1 весовая часть растворенного вещества находится в 10 см^3 раствора).

Чтобы учесть изменение объема системы после растворения или суспензирования лекарственного вещества в растворителе, в фармацевтической практике используется так называемый *коэффициент увеличения объема* (КУО). Он показывает прирост объема раствора вследствие растворения вещества (обычно при 20 °С). КУО выражается в миллилитрах на грамм ($\text{см}^3/\text{г}$), при его помощи определяют объем растворителя для приготовления жидкой лекарственной формы или рассчитывают ее объем. Для основной массы лекарственных веществ КУО экспериментально установлены и приведены в литературе. КУО можно определить приблизительно с помощью мерного цилиндра объемом 10–25 см^3 . Его заполняют наполовину соответствующим растворителем (V_2 , см^3). Затем в цилиндр помещают 2–5 г вещества, после его растворения отмечают объем полученного раствора (V_1 , см^3). КУО рассчитывается по формуле

$$\text{КУО} = \frac{V_1 - V_2}{m},$$

где m — масса растворенного вещества, г. Определение производится не менее 3 раз; вычисляется средний КУО.

Для практических целей важными являются сведения о растворимости вещества в различных растворителях. *Хорошо растворимым* считают вещество, растворимость которого при обычных условиях больше 1 г на 100 г растворителя. Количественно *растворимость вещества* (s) определяют как концентрацию его насыщенного раствора, т. е. раствора, находящегося в равновесии с избытком растворяемого вещества. Насыщенные растворы далеко не всегда содержат большую массу растворенного вещества, т. е. не являются концентрированными. Например, насыщенный раствор сульфата кальция при 20 °С содержит 0,1 г CaSO_4 на 100 г воды.

При нагревании насыщенный раствор не находится в равновесии с осадком, становится *ненасыщенным*. При осторожном охлаждении насыщенного раствора, не содержащего механических примесей, можно получить очень неустойчивый *перенасыщенный* раствор.

Таблица 1

Условные характеристики растворимости лекарственных веществ

Условный термин	Объем растворителя (см^3), необходимый для растворения вещества массой 1 г	
Очень легко растворимо	До 1	
Легко растворимо	Более 1	до 10
Растворимо	Более 10	до 30
Умеренно растворимо	Более 30	до 100
Мало растворимо	Более 100	до 1000
Очень мало растворимо	Более 1000	до 10 000
Практически нерастворимо	Более 10 000	

Растворимость может определяться предельной массой вещества, растворенного в 100 весовых частях растворителя, например 0,04; 1,5; 13. В этом случае цифры показывают, что в 100 его частях соответственно растворяется 0,04, 1,5 и 13 г вещества. Растворимость также выражается массовой долей вещества в его насыщенном растворе. При использовании справочных пособий следует уточнять, какой способ выражения растворимости принят в данном источнике.

** В фармацевтической практике растворимость веществ обозначают в виде отношения массы растворенного вещества к массе насыщенного раствора. Обычно такое отношение приводят к одной части (по массе) растворенного вещества, например 1 : 4, 1 : 150, 1 : 1020 и т. д. Используются также некоторые условные характеристики, значения которых приведены в табл. 1.

2.2. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ РАСТВОРОВ

При приготовлении растворов следует соблюдать чистоту. Вся необходимая посуда должна быть заранее подготовлена и вымыта. Рекомендуется использовать отдельную посуду для приготовления и хранения раствора. Следует использовать чистые реактивы и дистиллированную воду, а в отдельных случаях — даже бидистиллят.

Подлежащие растворению твердые вещества, особенно труднорастворимые, рекомендуется измельчать, так как крупные кристаллы и комки растворяются очень медленно. Вещества измельчают в фарфоровых или агатовых ступках с помощью пестика. Предварительное измельчение твердого вещества увеличивает поверхность контакта растворяемого вещества и растворителя. Например, иодид натрия легко растворим без дополнительных манипуляций, а бромид натрия растворяется труднее, и его предварительно следует растереть в ступке, а после высыпания в воду раствор взбалтывать.

Некоторые вещества, растертые в тонкий порошок, плавают по поверхности воды не смачиваясь. В этом случае перед растворением порошок смачивают несколькими каплями спирта либо растирают в ступке с небольшим количеством воды до образования кашицы, которую затем растворяют как обычно.

Чтобы ускорить процесс растворения твердых веществ, иногда, если допускает стабильность компонентов, используют легкое подогревание. Так, например, готовят раствор борной кислоты, которая медленно растворяется в воде комнатной температуры (особенно ее крупные кристаллы). Хотя нагревание и ускоряет растворение, оно приводит к изменению концентрации за счет испарения и к неточностям в измерении объемов, поэтому приготавливать растворы с использованием горячей воды не рекомендуется.

В ряде случаев при приготовлении водных растворов возникают осложнения, которые обусловлены взаимодействием растворенного вещества с водой (гидролиз, окисление или восстановление водой) и компонентами воздуха (окисление кислородом воздуха, связывание углекислого газа из воздуха). В подобных случаях требуется соблюдать определенные меры предосторожности.

Так, растворы солей, склонных к гидролизу, рекомендуется готовить в заранее охлажденной воде. Если возможен гидролиз по аниону, раствор подщелачивают, если соль гидролизуется по катиону, — подкисляют. Если склонность к гидролизу по катиону велика и могут образовываться труднорастворимые основные соли, соль рекомендуется растворять в заранее подкисленной воде. Только так, например, можно получить прозрачные растворы солей ртути(II), сурьмы(III) и висмута(III).

Растворы веществ, легко окисляющихся кислородом воздуха, следует готовить в инертной атмосфере в специальных боксах или приборах, заполненных инертным газом, используя при этом воду, заранее прокипяченную для удаления растворенного в ней кислорода, а затем охлажденную в атмосфере инертного газа. Если способность веществ к окислению меньше в кислой среде, растворять их следует в воде с добавкой кислоты. В некоторых случаях возможно одновременное протекание процессов окисления и гидролиза, например при растворении солей железа(II).

Возможность связывания углекислого газа из воздуха следует принимать во внимание при приготовлении растворов щелочей.

Если растворение происходит медленно, рекомендуется перемешивать суспензию с помощью механической мешалки или взбалтывать в закрытой склянке или колбе (если не предвидится выделения газов или паров) на механическом встряхивателе. Легко растворяющиеся твердые вещества и жидкости можно перемешивать вручную стеклянной лопаточкой в открытом сосуде путем встряхивания или многократного перевертывания закрытого сосуда. Гранулированные или чешуированные сухие щелочи рекомендуется растворять в воде при постоянном перемешивании, в противном случае гранулы способны слипнуться в единый комок, который придется долго растворять.

******В фармацевтической практике при растворении веществ сначала взвешивают или отмеривают определенный объем растворителя, а после этого — твердые ингредиенты. Такой порядок растворения позволяет избежать недопустимого разбавления лекарственного препарата вследствие случайного добавления лишнего количества растворителя, а также устраняет возможность прилипания растворяемого вещества к стенкам сосуда. Жидкости в раствор вводят в порядке возрастающего количества, т. е. меньшие количества добавляют в первую очередь. Исключение составляют пахучие вещества, которые взвешивают отдельно и добавляют к готовому раствору. Летучие жидкие компоненты прибавляют к раствору в последнюю очередь и только после охлаждения раствора. Густые вязкие вещества растворяют, размешивая пестиком в ступке с частью растворителя, а затем добавляют к остальной жидкости.

Хранят растворы в плотно закрывающихся сосудах с этикетками, на которых указывают название и формулу растворенного вещества, концентрацию раствора и дату его приготовления. Не рекомендуется хранить концентрированные растворы щелочей, их готовят непосредственно перед применением. При необходимости же хранения используют бутылки из полиэтилена или покрывают стеклянные бутылки изнутри раствором парафина, поскольку концентрированные щелочи выщелачивают стекло.

При длительном хранении растворов сложного состава могут произойти химические реакции между их компонентами, что также необходимо учитывать. Например, длительное хранение аммиачного раствора оксида серебра(I) приводит к образованию чрезвычайно взрывоопасного нитрида серебра(I) Ag_3N . Растворы

перманганата калия изменяются при хранении в результате действия на них света, пыли, примесей органических веществ. При действии света изменяются также растворы AgNO_3 , KSCN , NH_4SCN , KI , I_2 , HgI_2 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, поэтому их следует хранить в посуде из темного стекла или оклеенной черной бумагой.

****2.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

В препаративной неорганической химии наряду с водой используются и другие растворители (жидкий аммиак, серная кислота, этиловый спирт, диэтиловый эфир, диметилформамид и др.) для растворения веществ, их выделения из раствора, очистки, сушки либо в качестве среды при проведении реакций синтеза различных веществ.

Для лабораторной практики полезна классификация растворителей, основанная на их *химических свойствах*.

К неорганическим растворителям относятся жидкий аммиак, безводная плавиковая кислота, галогеноводороды, серная кислота, оксид серы(IV), галогениды и оксогалогениды элементов VII группы, интергаллоидные соединения и др. К органическим растворителям относятся спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, ароматические углеводороды. Растворимость многих неорганических веществ (солей, кислот, оснований, оксидов) в органических растворителях очень мала. Эти растворители используются преимущественно для растворения таких соединений, как комплексы с органическими лигандами, карбонилы металлов, органические соединения металлов и других, для выделения веществ из раствора (замена растворителя экстракцией), их очистки (перекристаллизацией) и сушки (дегидратацией), а также для проведения синтеза различных неорганических веществ.

Применение классификации растворителей по классам химических соединений на практике ограничено тем, что в ней в одну и ту же группу входят как органические, так и неорганические растворители (например, карбоновые и минеральные кислоты).

Такие неводные растворители, как этиловый спирт, диэтиловый эфир, глицерин, полиэтиленгликоль, пропиленгликоль, растительное масло, бензилбензоат и другие, применяют для растворения лекарственных веществ или в качестве дисперсионной среды для приготовления медицинских суспензий.

К растворителям, применяемым для изготовления лекарственных средств, предъявляются определенные требования, изложенные в статьях Государственной фармакопеи Республики Беларусь: содержание примесей, прозрачность, окраска, токсичность, pH, вязкость и т. п.

Особенно строгие требования предъявляются к жидким лекарственным средствам для инъекций (например, отсутствие в них пирогенных веществ, т. е. веществ, вызывающих повышение температуры организма).

Следует отметить эффективность применения неводных растворителей для стабилизации лекарственных средств. Обычно используют малополярные жидкости (пропиленгликоль, полиэтиленгликоль, бензилбензоат и др.) для создания смешанных сред, в которых практически полностью подавляется гидролиз лекарственных веществ.

Особенности приготовления неводных растворов. С препаративной точки зрения неводные растворители разделяют на две большие группы: летучие (этиловый спирт, эфир, хлороформ, бензин, скипидар, аммиак жидкий и др.) и нелетучие (жирные масла, жидкий парафин, глицерин и др.).

При использовании *летучего растворителя* для приготовления растворов следует предусматривать возможность его значительных потерь и, как следствие, увеличение концентрации раствора. Поэтому в процессе растворения нежелательны нагревание, фильтрование, процеживание. Кроме того, при растворении веществ в сухих (безводных) растворителях необходимо избегать попадания в растворитель влаги из воздуха.

В зависимости от скорости растворения вещества можно выделить два типа операций растворения. Если вещество легко растворяется, то процесс можно вести в сосуде с притертой пробкой: вещество вносят в сосуд, затем добавляют растворитель, закрывают сосуд пробкой и несколько раз встряхивают. Если же вещество растворяется очень медленно, то раствор готовят в специальном приборе с механической мешалкой (рис. 2).

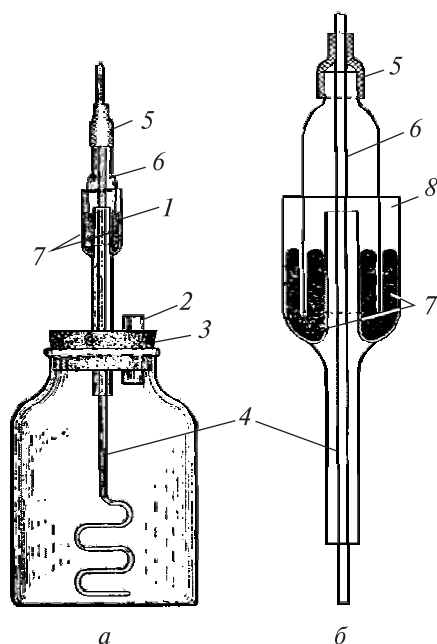


Рис. 2. Схема прибора с ртутным затвором для растворения в органических растворителях:
 а – прибор; б – ртутный затвор;
 1 – ртутный затвор; 2 – люк;
 3 – пробка; 4 – мешалка;
 5 – предохранительный колпачок;
 6 – внутренняя трубка; 7 – ртуть;
 8 – корпус ртутного затвора

При приготовлении неводных растворов существенное значение имеет порядок введения вещества и растворителя. Так, тонкий (высокодисперсный) порошок вносят в колбу небольшими порциями при перемешивании после того, как в нее наливают растворитель. После окончания растворения полученный неводный раствор обязательно очищается фильтрованием от посторонних нерастворившихся веществ.

Многие из используемых в лаборатории органических растворителей относятся к огнеопасным веществам. Это диэтиловый эфир, спирты, ацетон, сероуглерод, бензол, бензин, петролейный эфир и др.

При работе с легко воспламеняющимися жидкостями следует не допускать попадания горючих паров в атмосферу и исключать возможность воспламенения при случайном образовании пожаровзрывоопасной концентрации паров. Пожаровзрывоопасные концентрации паров ЛВЖ могут возникнуть при сушке

на воздухе или в сушильном шкафу больших количеств веществ после перекристаллизации из органических растворителей, поэтому при проведении химических операций необходимо соблюдать следующие правила:

1. Упаривать органические растворители не в открытых сосудах, а под вакуумом с обязательной конденсацией паров на установке для перегонки веществ или на ротационном испарителе.

2. Сушить вещества после перекристаллизации из органических растворителей в эксикаторе или вакуум-сушильном шкафу.

3. Любые работы, при которых в окружающее пространство могут выделяться горючие пары, следует проводить при выключенных горелках, электрических приборах, потенциальных источниках зажигания.

4. При случайном проливе ЛВЖ необходимо принять меры для ликвидации аварийной ситуации в зависимости от конкретных обстоятельств, но прежде всего следует устранить возможность воспламенения паров и избежать вдыхания воздуха, содержащего токсичные пары.

5. Отходы ЛВЖ запрещается выливать в канализацию.

2.4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ, РАСТВОРОВ С ЗАДАННОЙ МАССОВОЙ ДОЛЕЙ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Раствор заданной молярной концентрации готовят в мерной колбе определенного объема. Предварительно вычисляют и взвешивают или отмеривают нужную массу (объем) растворяемого вещества. Для приготовления растворов с заданной массовой долей растворенного вещества требуется вычислить и отмерить (взвесить) необходимые массы и растворяемого вещества, и растворителя. Приготовление раствора ведут в химических стаканах или колбах до полного растворения взятого вещества, перемешивая раствор с помощью стеклянной палочки.

Вещества взвешивают на часовом стекле, в чашке Петри, фарфоровой чашке или бюксе. Использование бюкса обязательно для веществ, дурно пахнущих, легко воспламеняющихся, а также взаимодействующих с компонентами воздуха.

В лабораторной практике часто приходится сталкиваться с необходимостью приготовления разбавленных растворов кислот (серной, соляной, азотной, фосфорной, уксусной) и аммиака из поставляемых промышленностью концентрированных растворов этих веществ. Как правило, точная концентрация таких растворов неизвестна, ее требуется предварительно определить. Для быстрого определения плотности растворов используют специальные приспособления — *ареометры* — изготовленные в виде поплавка стеклянные сосуды со шкалой, градуированной в единицах плотности (кг/м^3) (рис. 3). С помощью ареометра устанавливают плотность концентрированного раствора, а затем с учетом полученной величины по справочным данным определяют точную массовую долю вещества в растворе.

Если показания ареометра не совпадают с табличными данными, то массовую долю рассчитывают методом интерполяции — определением промежуточного значения по двум крайним. Допустим, при помощи ареометра определена

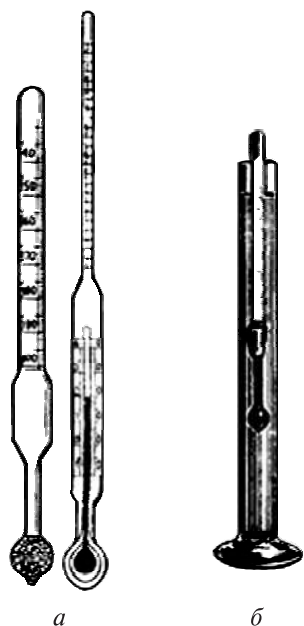


Рис. 3. Ареометры:
а — общий вид;
б — правильное положение
при измерении плотности

плотность раствора KNO_3 : $1,083 \text{ г/см}^3$. Табличные значения плотности $1,076 \text{ г/см}^3$ и $1,090 \text{ г/см}^3$ соответствуют массовой доле в процентах — 12 % и 14 %. Таким образом, изменению массовой доли на 2 % соответствует изменение плотности на $1,090 - 1,076 = 0,014$ единиц. Измеряемая плотность раствора отличается от $1,076$ на величину $1,083 - 1,076 = 0,007$. Считая, что в указанных пределах между плотностью и массовой долей раствора зависимость линейная, составляем пропорцию: $0,014 : 0,007 = 2 \% : x$, откуда находим $x = 1 \%$. Следовательно, массовая доля KNO_3 в растворе $12 + 1 = 13 \%$.

Обычно ареометры калибруют для 20°C . Для этой же температуры приводятся данные в таблицах плотностей растворов. Однако если не требуется особой точности, табличными данными пользуются и тогда, когда плотность определена при других температурах.

Необходимый объем жидкого вещества или более концентрированного раствора отмеривают с помощью мерного цилиндра или пипетки. Мерный цилиндр или пипетку подбирают с учетом объема, который требуется отмерить. Небольшие объемы рекомендуется отмеривать пипеткой. При использовании пипетки жидкость в нее засасывают резиновым баллончиком, после выпуска жидкости последнюю каплю в пипетке не стряхивают и не выдувают. Отсчет объема жидкости при этом ведут по нижнему краю мениска, причем глаз и нижний край мениска должны находиться на одном уровне (рис. 4).

Взвешенное или отмеренное количество вещества вносят через воронку в вымытую и ополоснутую водой мерную колбу нужного объема, тщательно смывая остатки реактива с воронки. Предварительно в эту колбу рекомендуется внести немного воды (при приготовлении растворов серной кислоты эта рекомендация обязательна). Затем колбу заполняют водой примерно до $1/2$ объема, полученный раствор перемешивают до полного растворения вещества, при необходимости добавляя воду. Если при этом раствор разогревается или охлаждается, следует подо-

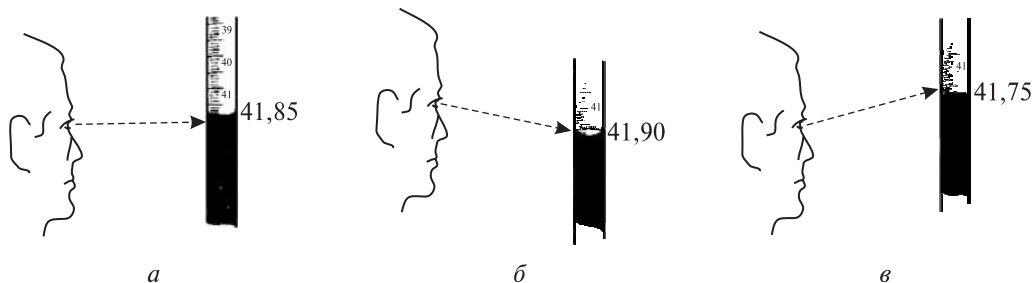


Рис. 4. Схема различного положения глаз по отношению
к краю мениска при измерении объема:
а — правильное; б, в — неправильное

ждать, пока температура его не станет равной комнатной. Наполнение колбы до кольцевой отметки проводят, приливая последние порции воды по каплям. Колбу закрывают пробкой и раствор в ней перемешивают, переворачивая колбу несколько раз вверх дном.

Очень удобно готовить растворы при помощи заранее взвешенных или отмеренных в стеклянных ампулах реактивов, так называемых *стандарт-титров* (иногда их называют *фиксаналами*). Стандарт-титры представляют собой стеклянную ампулу с количеством вещества, необходимого для приготовления 1 дм³ раствора определенной концентрации (чаще всего 0,1 моль/дм³). Стандарт-титры могут содержать самые различные вещества — серную, соляную, уксусную, щавелевую кислоты, натрий-гидроксид, калий карбонат, калий-гидроксид, — а также различные смеси, которые используют для приготовления буферных растворов.

Для приготовления раствора достаточно количественно перенести содержимое ампулы в мерную колбу определенного объема и, добавляя воду, довести объем раствора до метки.

2.5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

Мерой насыщения раствора при определенной температуре является его *растворимость*, поэтому все расчеты при приготовлении насыщенных растворов основываются на справочных данных о растворимости веществ при разных температурах. На основании этих данных вычисляют массы вещества и воды, необходимые для приготовления заданной массы раствора, насыщенного при определенной температуре.

Простейший способ приготовления насыщенных растворов — длительное настаивание растворителя с избытком растворяемого вещества, лучше всего при периодическом помешивании смеси. Указанным образом готовят, например, известковую воду (насыщенный раствор гидроксида кальция), гипсовую воду (насыщенный раствор сульфата кальция) и т. д. Способ неудобен на практике в связи с его длительностью.

Если растворимость вещества неизвестна, то его добавляют небольшими порциями, каждый раз добиваясь полного растворения до тех пор, пока последняя порция уже не будет растворяться. С повышением концентрации раствора скорость растворения падает, поэтому о состоянии насыщения определенно можно судить в том случае, если масса твердого вещества не уменьшилась после 30–40 мин перемешивания раствора.

Еще один способ заключается в растворении в горячем растворителе исходного вещества, взятого в количестве, несколько превышающем предел его растворимости. Полученный горячий раствор охлаждают, не обращая внимания на кристаллизацию избытка растворенного вещества, который в дальнейшем отделяют путем фильтрования. Если судить строго, то при этом способе работы раствор получается слегка перенасыщенным; при стоянии часть растворенного вещества медленно выделяется в виде кристаллов. Исключение составляют лишь немногие вещества, растворимость которых в воде при нагревании уменьшается. К таким веществам относятся, например, карбонат лития, гидроксид кальция, кальциевая соль лимонной кислоты, глицерофосфат кальция, сульфат кальция. Растворимость же

в воде десятиводного сульфата натрия увеличивается до 34 °С и уменьшается при дальнейшем повышении температуры.

Общепринятым в фармацевтической практике способом быстрого приготовления насыщенных (точнее почти насыщенных) растворов является 10–15-минутное растирание с растворителем в ступке исходного вещества, взятого в небольшом (на 0,3–0,5 г) избытке.

2.6. ПРОВЕРКА СОСТАВА ПОЛУЧЕННОГО РАСТВОРА

При необходимости состав раствора можно проверить по результатам определения плотности (пользуясь справочными данными о зависимости плотности от массовой доли), методом титрования, а в случае растворов кислот и щелочей — по результатам измерения их pH.

Титрование представляет собой постепенное приливание раствора известной концентрации (стандартного раствора) к анализируемому раствору неизвестной концентрации, но точно заданного объема. Приливание стандартного раствора производится при помощи бюретки (рис. 5) и заканчивается, когда вещество стандартного раствора полностью прореагирует с веществом анализируемого раствора в соответствии с известным уравнением реакции. Этот момент окончания титрования называется *точкой эквивалентности* или *точкой стехиометричности*.

Конец титрования определяется чаще всего визуально по изменению цвета раствора из-за образования или израсходования какого-либо окрашенного вещества (иод, дихромат калия, перманганат калия и др.) либо с помощью индикатора, изменяющего свой цвет в присутствии (отсутствии) каких-либо веществ, участвующих в процессе.

Рассмотрим более подробно метод кислотно-основного титрования. В предварительно промытые дистиллированной водой три конические колбочки пипеткой отмеряют определенный объем (5 или 10 см³) приготовленного раствора кислоты или щелочи, добавляют в каждую по две-три капли кислотно-основного индикатора. При титровании сильных кислот и оснований можно применять любой индикатор, от метилового оранжевого до фенолфталеина, с pH перехода в интервале 4,3–9,7. Индикатор обычно выбирают таким образом, чтобы в процессе титрования его окраска изменялась от более к менее интенсивной. Например, при титровании щелочи кислотой окраска фенолфталеина из малиновой становится бесцветной.

Бюретку ополаскивают небольшим количеством стандартного раствора, укрепляют в штативе и заполняют через воронку этим же раствором. Необходимо следить за тем, чтобы в носике бюретки не осталось пузырьков воздуха. Их можно удалить, пользуясь приемом, показанным на рис. 6. Бюретку (убрав с нее воронку!) заполняют до положения нижнего края мениска жидкости на уровне или

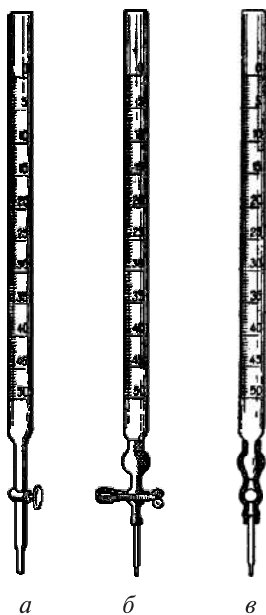


Рис. 5. Бюретки:
а — с краном;
б — с зажимом Мора;
в — со стеклянным шариком

немного ниже нулевой отметки и записывают начальное значение объема раствора в бюретке.

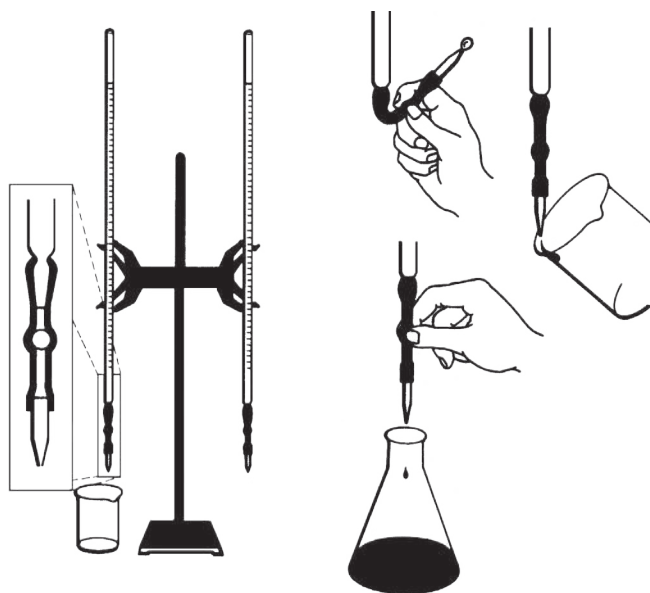


Рис. 6. Приемы работы с бюреткой

Колбу с раствором ставят под бюретку на лист белой бумаги так, чтобы носик бюретки входил внутрь колбы, а шарик в резиновом шланге (кран, зажим) — немного выше горла колбы (см. рис. 6). К анализируемому раствору из бюретки по каплям при непрерывном перемешивании добавляют раствор соответственно щелочи или кислоты известной концентрации до нейтрализации раствора, точнее до первой избыточной капли добавляемого раствора, о чем можно судить по изменению окраски индикатора.

Иногда при определении концентрации кислоты в лабораторной практике нарушают описанный порядок титрования: раствор кислоты наливают в бюретку, а стандартный раствор щелочи — в колбу. Это вызвано тем, что отмыть от щелочи бюретку труднее, чем от кислоты.

По соотношению объемов взятого и израсходованного на нейтрализацию раствора и по известной концентрации последнего вычисляют концентрацию приготовленного раствора, пользуясь следующей формулой:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2,$$

где V_1 , V_2 — объем, см^3 ; C_1 , C_2 — молярная концентрация вещества эквивалента кислоты и щелочи соответственно.

Титрование повторяют не менее трех раз, каждый раз используя новую сухую колбу и устанавливая уровень раствора в бюретке на нулевом делении, и рассчитывают среднее значение концентрации раствора.

При количественном определении концентрации точность измерений не может быть выше, чем точность наименее точного измерения. Например, при вычислении результатов титриметрических определений наименее точная цифра — объем раствора, израсходованного на титрование. В современных бюретках

максимальная погрешность отмеривания объема $\pm 0,02 \text{ см}^3$. Погрешность от натекания также равна $\pm 0,02 \text{ см}^3$. Если при указанной общей погрешности отмеривания и натекания $\pm 0,04$ на титрование расходуется 20 см^3 раствора, то относительная погрешность равна 0,2 %. При уменьшении навески и объема раствора точность соответственно уменьшается. Обычно титриметрическое определение выполняется с относительной погрешностью $\pm 0,2\text{--}0,3 \text{ \%}$.

Точность титриметрических измерений можно повышать, если пользоваться микробюретками. В этом случае наименее точной операцией становится взятие навески.

В фармацевтической практике эту операцию выполняют с точностью до $\pm 0,2 \text{ мг}$. При взятии обычной для фармацевтического анализа навески массой 0,5 г и точностью взвешивания $\pm 0,2 \text{ мг}$ относительная погрешность будет равна 0,4 %.

Индивидуальные задания

1. Приготовьте водный раствор, содержащий 3, 5 или 10 % одного из веществ (CuSO_4 , H_2SO_4 , NaCl , KOH , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaCH_3COO и др.). Измерьте плотность раствора. Полученные данные сравните с табличными. Рассчитайте молярную концентрацию раствора.

2. Приготовьте 100 см^3 0,1 (0,01 или 0,05)-молярного раствора серной или соляной кислоты из соответствующего концентрированного раствора. Определите концентрацию полученного раствора методом титрования, используя для этой цели 0,1 моль/ дм^3 раствор гидроксида натрия.

*3. Приготовьте 100 см^3 0,3-молярного раствора HCl из соответствующего концентрированного раствора, используя справочные данные о его плотности.

4. Для специалиста нехимического профиля составьте подробную инструкцию по приготовлению раствора с заданной массовой долей вещества исходя из твердого вещества (или из концентрированного раствора).

5. Щелочные растворы нельзя хранить в фарфоровой и особенно в стеклянной посуде. Обоснуйте это. Запишите уравнения соответствующих реакций. *Предложите рекомендации для ситуации, в которой возникла необходимость оставить щелочной раствор на длительное время в стеклянной посуде.

6. Составьте перечень посуды и реактивов, необходимых для определения концентрации раствора щелочи, исходя из того, что на титрование расходуется около 20 см^3 0,1 моль/ дм^3 раствора кислоты.

**7. Массовые доли иода и серы в насыщенных растворах в вазелиновом масле равны соответственно 1,0 % и 0,5 %. Предложите методику приготовления этих растворов. Приведите другие известные вам способы выражения состава раствора.

**8. Растворы лекарственных веществ с использованием неводных растворителей обычно готовят с соблюдением следующих правил:

- спиртовые, эфирные, бензиновые, хлороформные и скипидарные растворы готовят непосредственно в хорошо закупориваемых емкостях;

- емкость, предназначенная для получения неводного раствора, должна быть сухой, так как вода обычно плохо смешивается с органическими растворителями (кроме спирта и глицерина), изменяет их растворяющую способность;

- указанные растворы фильтруют лишь в самом крайнем случае через маленький комок ваты при помощи воронки, прикрытой стеклянной пластинкой или часовым стеклом, особенно нежелательно фильтрование эфирных растворов, так как потери растворителя бывают очень велики; но если фильтрование необходимо, то фильтрат нужно взвесить и восполнить убыль раствора добавлением эфира;
 - если необходимо приготовить спиртовой раствор, то обычно применяют спирт этиловый, раствор которого содержит 90 % спирта по объему;
 - в отличие от большинства водных растворов при приготовлении неводных растворов в склянку вносят сначала растворяемое вещество (рыхлые, объемистые вещества — при помощи сухой воронки), а затем растворитель; при обратном порядке поместить сухой порошок затруднительно.
9. Для каких веществ приемлем указанный порядок смешения компонентов раствора? Какое явление может осложнить растворение при неправильном порядке введения вещества и растворителя?

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие способы выражения состава раствора вам известны?
2. Как изменяется растворимость различных веществ с повышением температуры?
3. Приведите примеры жидкостей, смешиваемых в любых соотношениях; примеры жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью.
4. Есть ли разница в понятиях «насыщенный раствор» и «концентрированный раствор»? Можно ли назвать насыщенные растворы хлорида серебра(I), сульфата бария концентрированными?
5. Можно ли считать, что объем раствора равен сумме объемов смешиваемых растворителя и растворяемого вещества?
6. Укажите те операции, которые могут привести к наибольшей погрешности при приготовлении раствора определенной концентрации.
7. Как проверить, правильно ли приготовлен раствор заданной концентрации?
8. Можно ли приготовить точно 0,1000 моль/дм³ раствор?
9. Предложите способы разбавления раствора заданной концентрации в 2, 5 и 10 раз.
10. Можно ли определять ареометром концентрацию разбавленной (~0,01 моль/дм³) соляной кислоты?
11. В трех склянках находятся насыщенный, перенасыщенный и разбавленный растворы одного и того же вещества. Как определить, в какой из склянок находится соответствующий раствор?
12. В каких случаях после приготовления не следует фильтровать растворы?
13. Обоснуйте необходимость контроля температуры при приготовлении растворов, особенно в случае точно заданной концентрации.
14. Пользуясь справочниками, приведите значение рН перехода для наиболее известных индикаторов, используемых в методе кислотно-основного титрования. Что собой представляет универсальная индикаторная бумага?
- **15. Предложите схему прибора для растворения вещества в неводном растворителе в условиях искусственного охлаждения водой.

Глава 3

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

По степени чистоты все выпускаемые промышленностью вещества классифицируются на технические продукты (т.), химические реактивы и особо чистые вещества (о. с. ч.). В свою очередь химические реактивы делятся по степени чистоты на чистые (ч.), чистые для анализа (ч. д. а.), химически чистые (х. ч.) вещества с концентрацией примесей соответственно от 10^{-5} до 1; 0,1; 0,01 %. Максимально допустимое количество примесей в веществе устанавливается стандартом (ГОСТ или ТУ).

При использовании в лабораторной практике реактивы с относительно низкой степенью чистоты (т., ч.) обычно подвергают предварительной очистке. В других случаях необходимость очистки зависит от целей работы.

******Определенной степенью чистоты должны характеризоваться вещества, используемые в фармацевтической практике для изготовления лекарственных средств. Их степень чистоты определяется в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи Республики Беларусь. Например, препарат соляная кислота (фармакопейная статья № 17, Государственная фармакопея X) при испытаниях на доброкачественность по методикам Государственной фармакопеи должен давать отрицательные реакции на хлор, сернистую кислоту, сульфаты, тяжелые металлы, мышьяк; содержание сульфатной зольности в нем не должно превышать 0,01 %, а массовая доля HCl — не менее 24,8 %, но не более 25,2 %; плотность может изменяться в пределах 1,122–1,124.

Разделение и очистка веществ являются операциями, тесно связанными между собой. Они основаны на различии в физических и химических свойствах разделяемых веществ. Методы разделения и очистки веществ по своей природе подразделяются на физические (механические) и химические. Например, смеси твердых веществ можно разделить, используя различия:

- в плотности (смесь железных опилок с солью) — отстаиванием;
- смачиваемости — флотацией;
- размерах частиц — просеиванием;
- магнитных свойствах (смесь железа с серой) — магнитной сепарацией.

К методам механического разделения относят также декантацию (сливание жидкости с осадка), центрифугирование (разделение неоднородных систем под действием центробежной силы), фильтрование и др.

Химические методы очистки основаны на переходах вещества из одной фазы в другую, сопровождающихся как физическими (экстракция, дистилляция, зонная очистка), так и химическими (ионный обмен, электролиз, электрофорез и др.) процессами. К этому же классу методов можно отнести и отделение одного вещества от другого с помощью одного или ряда последующих химических превращений. Например, при очистке никеля его можно перевести в карбонил никеля с последующим разложением полученного легколетучего продукта.

Для очистки твердых веществ в качестве наиболее простых и одновременно достаточно универсальных методов можно рекомендовать перекристаллизацию, реже — возгонку; для жидкостей — фильтрование и перегонку; для газов — связывание примесей при пропускании загрязненного газа через некоторые химические реагенты.

Выбор метода очистки в каждом случае определяется природой вещества, задачами работы и возможностями лаборатории.

3.1. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Метод перекристаллизации основан на различной зависимости растворимости вещества и загрязняющих его примесей от температуры. Перекристаллизацию проводят согласно общей схеме: при повышенной температуре готовят близкий к насыщению раствор вещества, которое подлежит очистке; для удаления механических примесей этот раствор фильтруют, а затем охлаждают до более низкой температуры. Вследствие понижения растворимости при охлаждении основная часть очищаемого вещества выпадает в осадок, растворимые примеси остаются в растворе, так как раствор относительно их ненасыщен.

Основное вещество может кристаллизоваться из раствора как в безводном состоянии ($K_2Cr_2O_7$, NH_4Cl и др.), так и в виде кристаллогидратов ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и др.). Перекристаллизация малоэффективна, если примесью является малорастворимое вещество или если примесь изоморфна основному веществу, т. е. образует с ним смешанные кристаллы (например, в случае загрязнения карбоната кальция нитратом калия).

Определение условий перекристаллизации. Конкретные условия проведения перекристаллизации подбирают с учетом термической устойчивости вещества, его растворимости и зависимости растворимости от температуры. Учитывая эти факторы, можно выделить несколько типичных вариантов проведения перекристаллизации.

Один из них — вещество термически устойчиво в растворе, и растворимость его сильно зависит от температуры. Охлаждение концентрированного при повышенной температуре раствора (приготовленного чаще всего при 60–70 °С) такого вещества до 0 °С обеспечивает достаточно высокий выход.

Другой вариант — вещество термически устойчиво в растворе, но растворимость его мало зависит от температуры, т. е. при охлаждении насыщенного при более высокой температуре раствора в осадок выпадает лишь незначительная часть вещества. В ходе перекристаллизации таких веществ после отделения нерастворимых примесей от раствора предусматривается частичное удаление растворителя

путем упаривания раствора, что приводит при последующем охлаждении к выпадению в осадок значительно большей части очищаемого вещества.

И наконец, еще один вариант — вещество неустойчиво в растворе при повышенной температуре, и выделение из раствора твердой фазы достигается в результате частичного испарения растворителя при комнатной температуре. Обычно это достигается при выдерживании раствора при пониженном давлении в вакуум-эксикаторе либо в присутствии водоотнимающих веществ.

Во всех случаях растворитель удаляют до появления на поверхности раствора кристаллической пленки. Чрезмерно сильное упаривание может привести к насыщению раствора не только относительно очищаемого вещества, но и относительно примесей, в результате чего они могут выпадать в осадок вместе с основным веществом. Нельзя очень сильно упаривать растворы веществ, обладающих высокой растворимостью и склонных к образованию кристаллогидратов с большим содержанием кристаллизационной воды, так как при очень высокой концентрации такой раствор после охлаждения способен закристаллизоваться в сплошную массу, включающую в себя все содержащиеся примеси. Кроме того, при высокой концентрации некоторых веществ, способных к образованию в растворе полимерных продуктов, раствор после охлаждения приобретает сиропобразную консистенцию, и выделение кристаллов из него затруднено.

При перекристаллизации стараются получить кристаллы среднего размера, так как крупные кристаллы обычно содержат включения маточного раствора с находящимися в нем примесями, а между мелкими кристаллами может удерживаться маточный раствор, отмыть который без значительной потери вещества не удастся. Размер кристаллов, выделяющихся при перекристаллизации, зависит от скорости охлаждения растворов. Если раствор охлаждается медленно, кристаллы растут постепенно и могут достигнуть большого размера; при быстром охлаждении образуются мелкие кристаллы. Для более полного выделения осадка из охлажденных ненасыщенных растворов рекомендуется создать центры кристаллизации, внося в раствор небольшой кристаллик осаждаемого вещества. Центрами кристаллизации могут послужить твердые кусочки, стираемые с поверхности стеклянной палочки или стенки сосуда при трении ею о стенку сосуда.

Выделение кристаллов хорошо растворимого вещества может быть достигнуто также при связывании воды в растворе путем добавления к нему безводного этилового спирта (очищаемое вещество не должно растворяться в спирте), однако большие порции добавляемого спирта могут привести к осаждению примесей. Выпадение осадка может быть достигнуто также при пропускании в раствор газа, который связывал бы воду, но не вносил загрязнений. Например, для выделения из водного раствора хлорида натрия эффективно пропускать через раствор сухой хлороводород.

Иногда для выделения дополнительного количества вещества прибегают к *высаливанию*. Суть данного приема заключается в растворении в маточном растворе соответствующей соли в количестве, достаточном для получения его насыщенного раствора. Выделение вещества (например, BaCl_2) при добавлении в раствор хлорида натрия происходит в результате уменьшения его растворимости в растворе поваренной соли по сравнению с растворимостью в воде.

Из маточного раствора можно выделить еще некоторое количество кристаллов при упаривании и дальнейшем охлаждении раствора, но они менее чистые, чем первая фракция кристаллов.

Процесс перекристаллизации осложняется, если очищаемое вещество может подвергаться в растворе гидролизу или окисляться на воздухе. В таких случаях перекристаллизацию следует вести, предотвращая по возможности нежелательные процессы.

После окончания кристаллизации выпавший продукт отделяют от маточного раствора. Если растворителем является вода, то имеет значение только выделившееся вещество, а растворитель не собирают. Если растворителем является органическое вещество — спирт, эфир, то его отгоняют и собирают в приемник. Кристаллы тщательно промывают на фильтре небольшими порциями холодного чистого растворителя. Назначение промывки — отделение маточного раствора и удаление адсорбированных на поверхности кристаллов примесей.

Для охлаждения промывной жидкости используют лед, снег или охлаждающие смеси. Простейшую охлаждающую смесь можно приготовить, смешивая лед или снег с поваренной солью (табл. 2). Понижение температуры зависит от массы соли.

Таблица 2

Охлаждающая смесь на основе поваренной соли

Массовая доля поваренной соли, %	6	8	10	16	20	28
Температура смеси, °С	−3,5	−4,9	−6,1	−10,5	−13,1	−19,3

Выделенный кристаллический продукт после фильтрования и промывки подвергают сушке.

Если в растворе находится не одно, а несколько различных веществ, даже близких по растворимости, то они могут быть разделены *дробной* (или *фракционной*) *кристаллизацией*. Дробная кристаллизация основана на разной растворимости солей. При некоторой температуре раствор будет насыщен в отношении одного и ненасыщен в отношении другого вещества. Примером разделения методом дробной кристаллизации является разделение смеси солей хлората калия и хлорида калия. Хлорат калия плохо растворим в холодной воде, а основная масса хлорида калия остается в растворе.

Более подробно отдельные стадии перекристаллизации рассматриваются ниже.

Фильтрование. Операцию механического разделения твердых и жидких компонентов какой-либо смеси осуществляют фильтрованием. Сущность процесса заключается в том, что жидкость с находящимися в ней частицами твердого вещества пропускают через пористую перегородку — *фильтр*. Частицы твердого тела задерживаются в лабиринте пустот фильтра, а жидкость легко проходит через них. Такие фильтры часто называют *глубинными*, в их качестве могут использоваться как пористые (мех, волокно, асбест, стеклянная вата и др.), так и сыпучие (кварцевый песок, полимерные гранулы) материалы.

Выбор фильтрующего материала зависит от свойств раствора и требований к его чистоте. Для фильтров нельзя применять материалы, способные взаимодействовать с компонентами раствора. Например, концентрированные растворы щелочей нельзя фильтровать через стеклянный фильтр и вообще через материалы,

содержащие оксид кремния(IV), так как последний способен растворяться в щелочи, тем самым загрязняя ее.

В лаборатории чаще пользуются фильтровальной бумагой, которая в отличие от обычной не проклеена, более чиста по составу и волокниста.

В зависимости от размеров частиц осадка применяют бумажные фильтры различной плотности. Их различают по цвету оберточной ленты: *синяя лента* — плотные фильтры (диаметр пор приблизительно 1,0–2,5 мкм) для мелкозернистых осадков; *белая лента* — фильтры средней проницаемости (диаметр пор около 3 мкм); *красная* или *черная лента* — фильтры для крупнозернистых и аморфных осадков (диаметр пор около 10 мкм); *желтая лента* — обезжиренные фильтры. При фильтровании радиоактивных и химически агрессивных веществ применяют также фильтры из стекловолокнистой бумаги. Необходимо учитывать возможность набухания или растворения бумажных фильтров в органических растворителях.

В лабораторной практике применяют простые и складчатые бумажные фильтры; фильтрующая поверхность последних больше (рис. 7). Если фильтрование проводится в целях освобождения от механических примесей, полезно пользоваться складчатым фильтром (рис. 8). Если же целью является выделение на фильтре кристаллического осадка, способного «забиваться» в поры фильтра, лучше использовать гладкий фильтр.

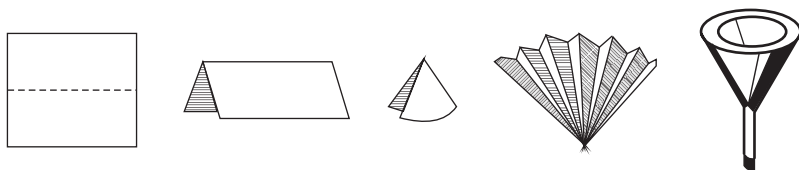


Рис. 7. Бумажные фильтры

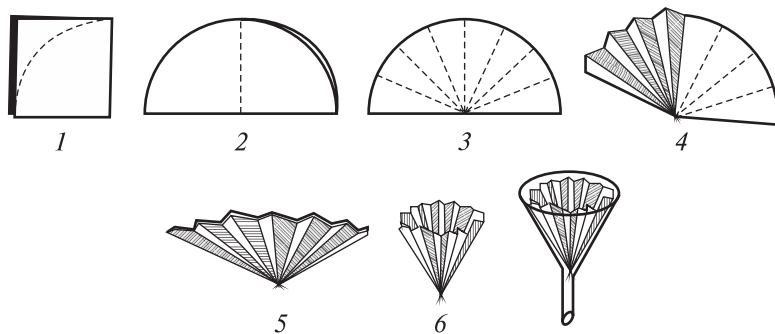


Рис. 8. Последовательность изготовления складчатого фильтра

Фильтрование неагрессивных жидкостей при обычном давлении проводят, используя фильтровальную бумагу, помещенную на стеклянную воронку, которая укреплена в кольце на штативе (рис. 9). Размер воронки зависит от количества фильтруемой смеси. В воронку укладывают фильтр таким образом, чтобы его край не доходил до края воронки на 0,5–1,0 см. Фильтр слегка смачивают чистым растворителем. Острый конец воронки должен касаться стенки стакана-прием-

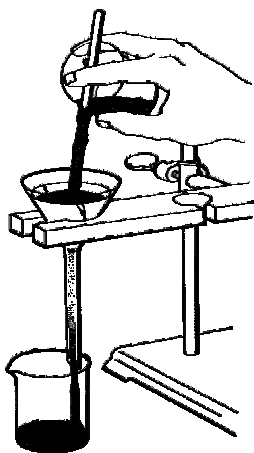


Рис. 9. Прибор для фильтрования при атмосферном давлении

ника. Часто для ускорения фильтрования удлиняют стеклянную трубку воронки, например при помощи резиновой трубки. Перед началом фильтрования осадку дают слегка отстояться, затем осторожно по палочке жидкость выливают в воронку на фильтр. Струю жидкости направляют не на середину фильтра, а несколько в сторону. После того как жидкость будет пропущена через фильтр, осадок несколько раз промывают и затем переносят на фильтр.

Если фильтратом являются сильная щелочь, кислота, сильный окислитель и другие вещества, которые разрушают бумажный фильтр, то используют воронки с вплавленной фильтрующей пластинкой из пористого стекла — *фильтр Шотта* (рис. 10).

Стеклянные фильтры имеют разный диаметр пор и в соответствии с этим характеризуются определенным номером (табл. 3).

Таблица 3

Характеристики стеклянных фильтров

Фильтр	Диаметр пор, мк	Применение
1	100–120	Фильтрование грубых осадков
2	40–50	Фильтрование мелких осадков
3	20–25	Фильтрование более мелких осадков типа AgCl
4	4–10	Аналитические работы с мелкими кристаллическими осадками (BaSO ₄ , Cu ₂ O и др.)

Новые стеклянные фильтры перед употреблением следует промыть. Для удаления частиц пыли в порах через них с помощью водоструйного насоса пропускают нагретую соляную кислоту, а затем — воду. После работы фильтры очищают соответствующими растворителями и водой. Если же поры фильтра сильно загрязнены, то используют химические вещества, разрушающие загрязнения. Например, хлорид серебра(I) вымывают растворами аммиака или тиосульфата натрия, сульфат бария — горячей концентрированной серной кислотой. Для очистки фильтров Шотта нельзя применять плавиковую кислоту, горячую и концентрированную фосфорную кислоту, а также некоторые горячие и концентрированные щелочные растворы, вызывающие разрушение фильтрующих пластин.

Если фильтр выбран с учетом размера пор и дисперсности кристаллов осадка, прошедшая через фильтр жидкость (ее называют фильтратом) должна быть прозрачной. В том случае, если фильтрат окажется мутным (кристаллики осадка меньше, чем поры

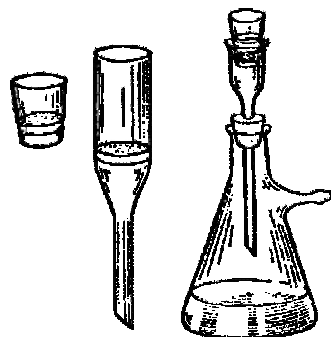


Рис. 10. Стеклянные фильтры

филтра), фильтрование следует повторить. Если же и в этом случае фильтрат не будет прозрачным, фильтр следует заменить на более плотный. Обычным фильтрованием невозможно отделить от жидкости частицы коллоидных размеров (от 0,1 до 0,001 мк). В подобных случаях стараются увеличить размер частиц кипячением или введением электролитов. Очистку растворов коллоидов проводят также методами микро- и ультрафильтрации с использованием мембранных фильтров. Мембранные методы (ультрафильтрация, диализ, электродиализ, испарение через мембрану, обратный осмос) используются и для разделения жидких смесей.

Если жидкость имеет большую вязкость (например, растворы желатины при комнатной температуре образуют гели и очень трудно фильтруются) либо надо избежать выделения осадка (при перекристаллизации), фильтрование нагретых растворов проводят с помощью воронки для горячего фильтрования, в которую помещается обычная стеклянная воронка с бумажным фильтром (рис. 11). Обычно чем выше температура, тем быстрее протекает фильтрование, поэтому в методиках часто указывается, что раствор фильтруется горячим.

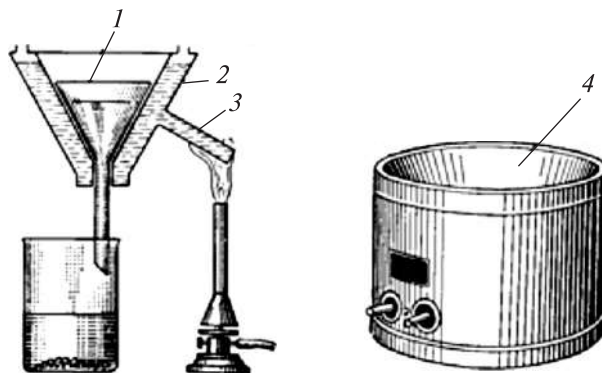


Рис. 11. Воронки для горячего фильтрования:

- 1 — стеклянная воронка; 2 — медная воронка;
3 — боковой отросток для обогрева;
4 — воронка с электрическим обогревом

В ряде случаев, наоборот, фильтрование осуществляют при охлаждении, например при кристаллизации бензола, уксусной кислоты и др.

Скорость фильтрования зависит от:

- размера пор фильтра;
- температуры раствора (чем выше температура, тем быстрее протекает фильтрование, поэтому в методиках часто указывается, что раствор фильтруется горячим);
- размеров частиц (чем крупнее частицы, тем быстрее протекает фильтрование, мелкие частицы твердого вещества часто забивают поры, и фильтрование протекает медленно);
- давления (фильтрование при пониженном давлении или под давлением столба жидкости).

Важным фактором, влияющим на скорость фильтрования, является давление. При обычном фильтровании жидкость проходит через фильтр под давлением не-

большого столба жидкости, находящегося над фильтром. В том случае, когда необходимо ускорить процесс фильтрования, его проводят при пониженном давлении, используя прибор, состоящий из фарфоровой воронки Бюхнера и колбы Бунзена (рис. 12). Пониженное давление создается с помощью водоструйного насоса за счет засасывания воздуха сильной струей воды. Между водоструйным насосом и колбой Бунзена помещают предохранительную склянку, которая служит для предотвращения засасывания воды из насоса в колбу Бунзена в случае перепада давления воды в водопроводе.

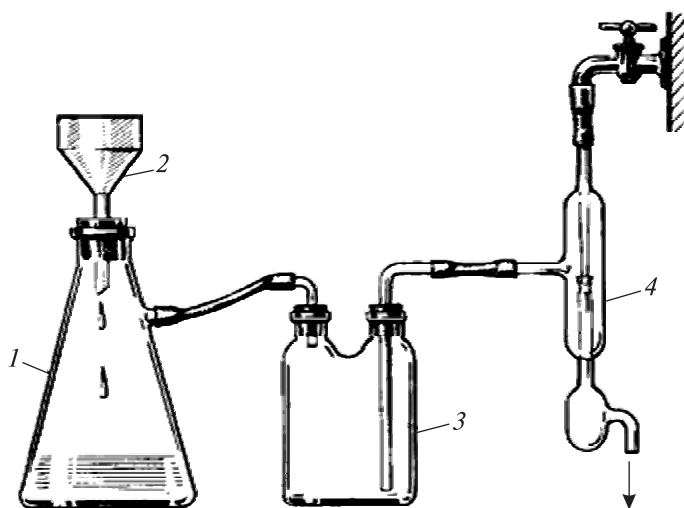


Рис. 12. Прибор для фильтрования при пониженном давлении:

1 — колба Бунзена; 2 — воронка Бюхнера;
3 — предохранительная склянка; 4 — водоструйный насос

На дно воронки Бюхнера кладут два фильтра, причем верхний на 0,5 см больше дна воронки и должен заходить на ее стенки. Помещенные на дно воронки фильтры слегка смачивают растворителем и следят, чтобы при включении насоса они плотно прилегли ко дну воронки. Если фильтры положены хорошо, то слышится спокойный шумящий звук, в противном случае звук свистящий. Затем, не выключая насоса, в воронку до половины ее высоты наливают фильтруемую жидкость. В колбе Бунзена создается разрежение, и жидкость из воронки перетекает в колбу. В воронку добавляют новые порции жидкости и продолжают отсасывание до тех пор, пока с конца воронки не перестанет капать жидкость. По окончании фильтрования сначала аккуратно отсоединяют воронку от колбы и только после этого выключают насос. Вещество вместе с фильтром переносят на фильтровальную бумагу и подсушивают. Не рекомендуется использовать эту установку для высушивания осадка, особенно взрывчатых и взрывоопасных веществ (например, KClO_3).

Промывание осадка. Полученные кристаллы или аморфные вещества адсорбируют на своей поверхности маточный раствор и отдельные ионы, содержащиеся в нем, поэтому **осадок должен быть тщательно отмыт.**

Промывание осадка можно проводить, применяя *метод декантации*. Осадку дают отстояться в стакане или колбе, затем сливают маточный раствор на фильтр, наливают в сосуд с осадком промывную жидкость, тщательно размешивают осадок стеклянной палочкой, снова дают отстояться и сливают по палочке на фильтр. Так повторяют несколько раз. Если надо промыть осадок от той или иной примеси, то декантацию проводят до полного отсутствия этой примеси в осадке. Чтобы проверить полноту промывки, из последней порции промывной жидкости берут несколько капель на часовое стекло или в пробирку и проверяют качественной реакцией на содержание в пробе примеси, которую удаляют из осадка. Например, при отмывании сульфата меди(II) от нитрат-ионов маточный раствор после промывания осадка не должен давать окраски с дифениламином. После промывания осадок взбалтывают с некоторым количеством воды и, не давая отстояться, переносят на фильтр.

После перенесения на фильтр осадок промывают 2–3 раза соответствующей жидкостью. Каждую новую порцию жидкости наливают только тогда, когда стечет предыдущая. Наливают жидкость по палочке так, чтобы она не доходила до края фильтра на 3–5 мм. В зависимости от свойств осадка выбирают температуру и объем жидкости. Общим правилом является использование возможно меньшего количества жидкости, но для промывания аморфных осадков требуется больше жидкости, иногда с добавлением вещества, предотвращающего переход их в раствор. Потерю части осадка за счет растворения можно свести к минимуму, если применять для отмывания вещества на фильтре охлажденную воду (или другой растворитель).

При работе с малым количеством вещества вместо фильтрования можно проводить центрифугирование в специальном приборе — центрифуге. В результате действия центробежной силы при вращении центрифуги осадок собирается на дне пробирки толстым слоем. Для промывания осадка в пробирку наливают столько же жидкости, сколько ее было при первом центрифугировании, взбалтывают осадок стеклянной палочкой и снова центрифугируют. Центрифугат проверяют на полноту отмывки способом, описанным выше.

Высушивание. Способ высушивания определяется в первую очередь свойствами вещества. Многие негигроскопичные вещества можно сушить на воздухе при комнатной температуре, распределяя их тонким слоем на пористой подложке. Для защиты от пыли и механических загрязнений сохнущее вещество рекомендуется накрыть листом фильтровальной бумаги.

Термически устойчивые твердые вещества сушат в сушильных шкафах, помещая вещество в шкаф в фарфоровых чашках или стеклянных чашках Петри. При выборе температурного режима сушки следует учитывать возможность возгонки, разложения или окисления вещества при повышенной температуре. Например, при нагревании кристаллогидратов можно получать модификации с меньшим содержанием кристаллизационной воды, а некоторые гидратированные оксиды частично обезвоживать. Максимальная температура высушивания должна быть на 30–40 °С ниже температуры плавления или разложения вещества. Высушивание при температуре 105–110 °С приводит к удалению химически не связанной воды, не входящей в координационную сферу кристаллогидратов.

Чтобы предотвратить образование на поверхности вещества корки, в процессе сушки вещество следует неоднократно перемешивать. Сушить на бумаге

в сушильном шкафу не рекомендуется, так как бумага может пропитаться солью, и тогда при высыхании образуется неотделимая от нее корка соли.

Сильно гигроскопичные и неустойчивые к нагреванию вещества сушат в эксикаторах (рис. 13) над осушителями, в качестве которых можно использовать H_2SO_4 , NaOH , CaCl_2 , CaO , силикагель, или в вакуум-эксикаторах.

Вещества, легко теряющие свою кристаллизационную воду, иногда сушат между листами фильтровальной бумаги. Вещество помещают между двумя листами фильтровальной бумаги, с двух сторон накладывают сухие листы фильтровальной бумаги и отжимают, периодически меняя внешние листы, пока они не перестают впитывать воду.

В некоторых случаях для высушивания осадков применяют органические растворители, хорошо связывающие воду, например ацетон, этиловый спирт или сухие инертные газы.

****Обычный метод контроля окончания сушки — сушка до постоянной массы.** В фармацевтической практике остаточную влажность определяют с помощью анализа.

Определение степени очистки вещества. При перекристаллизации практически неизбежна частичная потеря вещества, связанная с тем, что некоторая часть его остается в маточном растворе. Чистоту перекристаллизованного вещества можно оценить, проводя качественные реакции на примеси, которые содержались в исходном веществе. Для этого 2–3 кристаллика вещества помещают в пробирку, растворяют в 2–3 см³ воды и добавляют к раствору необходимый реактив.

О чистоте вещества можно судить также по его *температуре плавления*. Чистые кристаллические вещества, имеющие молекулярную структуру, плавятся при строго определенных температурах. Наличие примесей, как правило, снижает температуру плавления вещества и повышает температурный интервал плавления до нескольких градусов.

Для определения температуры плавления пользуются прибором, собранным согласно схеме (рис. 14). В стеклянный капилляр диаметром 0,5–0,8 мм и высотой 2–3 см плотно набивают тонкий порошок исследуемого вещества, для чего открытый конец капилляра опускают в тонко измельченное вещество, затем переворачивают и постукивают о стол. Эту операцию повторяют несколько раз, пока высота слоя в капилляре не достигнет 2–3 мм. Веществом наполняют 3–4 капилляра. Чистый снаружи капилляр с помощью резинового кольца прикрепляют к термометру на уровне ртутного резервуара. Термометр вместе с капилляром укрепляют на пробке в пробирке, которую вставляют в колбу, заполненную в зависимости от температуры плавления вещества одной из жидкостей: водой, серной кислотой, глицерином, парафиновым или силиконовым маслом. Собранный прибор медленно нагревают и отмечают показания термометра в тот момент, когда в капилляре появляется капля жидкости. Проводят три параллельных определения.

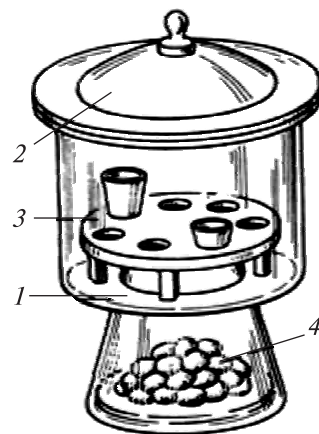


Рис. 13. Эксикатор:
1 — резервуар;
2 — пришлифованная крышка; 3 — фарфоровая пластина; 4 — осушитель

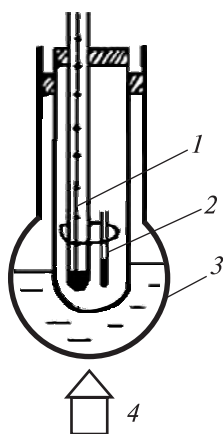


Рис. 14. Прибор для определения температуры плавления:

- 1 — термометр;
- 2 — капиллярная трубка, содержащая образец;
- 3 — масляная баня;
- 4 — подвод теплоты

Однако на основании только определения температуры плавления нельзя делать окончательный вывод о чистоте анализируемого вещества. Необходимо привлечь результаты количественного анализа и различных физико-химических методов (рентгенография, УФ-, ИК-спектроскопия и др.).

Перекристаллизация и фильтрование с использованием неводных растворителей. При выборе растворителей для перекристаллизации следует отдавать предпочтение тому, у которого выше температура кипения, или негорючему. При использовании неводных органических растворителей для перекристаллизации, особенно легковоспламеняющихся жидкостей, растворение веществ проводят в колбе с обратным холодильником, используя в случае необходимости механическое перемешивание. Применение для этих целей химических стаканов, прикрытых часовым стеклом или чашкой Петри, является грубым нарушением техники безопасности в лаборатории.

Если свойства очищаемого перекристаллизацией вещества и растворителя допускают возможность избежать горячего фильтрования, то перекристаллизацию из неводного раствора проводят при комнатной или пониженной температуре. Насыщенный раствор вещества в органическом растворителе готовят без нагревания (для ускорения процесса иногда нагревают, но значительно ниже температуры кипения растворителя).

Отделение механических примесей фильтрованием или обработкой активированным углем проводят обычно при комнатной температуре.

Для выделения кристаллов к раствору добавляют специально подобранный второй растворитель, в котором очищаемое вещество практически нерастворимо, а выраженные примеси хорошо растворяются. Кроме того, этот растворитель должен смешиваться с основным во всех отношениях. Подходящие сочетания растворителей подбирают в пробирочных опытах.

Для получения кристаллов требуемого размера растворитель добавляют по каплям из капельной воронки при постоянном перемешивании. При быстром его введении обычно образуются очень мелкие кристаллы, которые обладают большой суммарной поверхностью и сильно адсорбируют примеси.

Если основной растворитель образует при комнатной температуре насыщенный раствор с низкой массовой долей (5–10 %), то кристаллизацию рекомендуют проводить испарением части растворителя под вакуумом без нагревания. Для

этого используют ротационный испаритель. Выделившиеся кристаллы можно периодически отделять фильтрованием и повторять удаление растворителя. Последняя порция кристаллов оказывается наименее чистой.

Поскольку процесс выделения кристаллов можно контролировать, то описанные способы обеспечивают высокую степень очистки.

Индивидуальные задания

1. Перекристаллизация дихромата калия, хлорида аммония, пентагидрата тиосульфата натрия, декагидрата тетрабората натрия (буры), декагидрата карбоната натрия (кристаллической соды). На основании справочных данных о зависимости растворимости этих веществ от температуры обоснуйте выбор следующей схемы для их очистки:

- приготовление насыщенного при повышенной температуре раствора;
- быстрое фильтрование раствора, его охлаждение;
- отделение образовавшихся кристаллов от маточного раствора;
- промывание;
- сушка.

Для проведения перекристаллизации по этой схеме определите массу воды, требуемой для приготовления насыщенного при 60 °С раствора исходя из заданной массы очищаемой соли. Приготовьте раствор. Проведите фильтрование горячего раствора небольшими порциями на воронке для горячего фильтрования, не допуская его охлаждения и выделения кристаллов на фильтре. Если они тем не менее выделяются, переведите их в раствор, действуя небольшими порциями горячей воды. Позже эту воду следует испарить, так как иначе снижается выход чистого вещества. При отсутствии воронки для горячего фильтрования используйте обычную, заранее подогретую стеклянную воронку и фильтруйте раствор малыми порциями, не допуская его кристаллизации на воронке. После отделения механических примесей охладите горячий раствор до 0 °С; проведите фильтрование при пониженном давлении, используя установку, представленную на рис. 12; промойте вещество малыми порциями ледяной (охлажденной до 0 °С) воды. Количественно перенесите его в фарфоровую чашку или чашку Петри и сушите дихромат калия при 100–105 °С, хлорид аммония и буру – при комнатной температуре, причем буру – в течение 2–3 дней, тиосульфат натрия и соду – отжимая между листами фильтровальной бумаги. Высушенное вещество соберите в сухую, заранее взвешенную пробирку с подобранной пробкой и взвесьте. Вычислите выход продукта в процентах от теоретически возможного. Очищенное вещество проверьте на наличие предполагаемых примесей, проведя соответствующие качественные реакции.

2. Перекристаллизация хлорида натрия, борной кислоты, нитрата натрия, пентагидрата сульфата меди(II). Учитывая справочные данные о характере зависимости растворимости данных веществ от температуры, обоснуйте использование для их очистки следующей схемы:

- приготовление насыщенного при повышенной температуре раствора загрязненного вещества;
- фильтрование раствора;
- упаривание и охлаждение;

- отделение образовавшихся кристаллов от маточного раствора;
- промывание;
- сушка.

Для проведения перекристаллизации по данной схеме вычислите массу воды, требуемую для приготовления насыщенного при 60 °С раствора исходя из массы загрязненной соли, подлежащей очистке. Приготовьте раствор. Проведите фильтрование этого раствора, не допуская охлаждения; перенесите его в фарфоровую чашку и упарьте на водяной бане до появления пленки на поверхности. (*Почему на водяной бане?*) В раствор борной кислоты после фильтрования добавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты; в раствор нитрата натрия до фильтрования в весовом отношении 1 : 50 добавьте гидроксид натрия для осаждения примесей солей железа. Раствор охладите до 0 °С, выдерживая его на льду. Образовавшиеся кристаллы отделите на воронке Бюхнера, промойте малыми порциями заранее охлажденной до 0 °С воды, количественно перенесите в фарфоровую чашку или чашку Петри и сушите хлорид и нитрат натрия при температуре 100–105 °С, а медный купорос и борную кислоту – отжимая между листами фильтровальной бумаги или в эксикаторе.

Высушенный препарат перенесите в сухую, заранее взвешенную пробирку и взвесьте. Вычислите выход продукта в процентах от теоретически возможного. Проверьте очищенное вещество на наличие возможных примесей.

***3. Перекристаллизация хлорида натрия (без стадии упаривания раствора).**

Очистку хлорида натрия можно осуществить и путем «высаливания» при пропускании в насыщенный раствор сухого хлороводорода. Приготовьте насыщенный при 60 °С раствор подлежащего очистке хлорида натрия так, как это описано ранее, профильтруйте его, не упаривая, охладите до 0 °С и пропустите в охлаждаемый раствор тщательно осушенный хлороводород. Он не растворяет NaCl, но хорошо растворяет примеси, например хлорид магния.

Хлороводород получают при взаимодействии твердого хлорида натрия и концентрированной серной кислоты, при необходимости нагревая смесь. Для сушки хлороводород пропустите через две подсоединенные к прибору для получения газа склянки Дрекселя, заполненные концентрированной серной кислотой. Хлороводород пропускайте в раствор до тех пор, пока не перестанут выпадать кристаллы. Полноту их осаждения проверьте, отобрав с помощью пипетки 2–3 см³ прозрачного раствора над осадком и пропустив в него ток газа. Если при этом не наблюдается выделения кристаллов, можно считать, что полнота осаждения достигнута.

Выделившиеся кристаллы отделите на воронке Бюхнера и далее работу проводите по плану, описанному в предыдущем задании.

***4. Перекристаллизация гидрокарбоната натрия.** Гидрокарбонаты щелочных металлов в водном растворе при нагревании могут разлагаться, поэтому перекристаллизацию их из водных растворов следует проводить при комнатной температуре.

Учитывая растворимость вещества при комнатной температуре, вычислите необходимую для приготовления насыщенного раствора массу воды исходя из заданной массы загрязненного вещества. Приготовьте насыщенный раствор. Раствор охладите до 0 °С и для выделения кристаллов прибавьте к нему безводный этиловый спирт. Выделившиеся кристаллы отделите на воронке Бюхнера, промойте

малыми порциями охлажденной до 0 °С воды. Осадок сушите в эксикаторе или между листами фильтровальной бумаги, перенесите в сухую, заранее взвешенную пробирку с пробкой и взвесьте. Очищенное вещество проверьте на наличие возможных примесей.

Вопросы и задание для самоконтроля

1. Какие специальные наименования («марки») применяются для продуктов, вырабатываемых химической промышленностью? В чем их различие?
2. На каком явлении основан метод перекристаллизации?
3. Почему для проведения перекристаллизации многих солей рекомендуется готовить насыщенный раствор при температуре 60–70 °С, а не при комнатной температуре или 90–95 °С?
4. Для какой цели насыщенный при определенной температуре раствор нагревают почти до кипения и лишь затем фильтруют? Почему при горячем фильтровании рекомендуется пользоваться складчатым фильтром?
5. Почему при охлаждении необходимо перемешивать раствор? Как размер кристаллов влияет на чистоту препарата? До какой температуры следует охлаждать раствор? Что содержится в маточном растворе?
6. Зачем проводят вторичную перекристаллизацию? Может ли препарат содержать примеси после вторичной перекристаллизации?
7. В каком температурном интервале должно плавиться химически чистое вещество?
8. Какие вещества можно использовать в качестве осушителей в эксикаторах?
9. Пользуясь справочником, найдите неорганическое вещество, растворимость которого незначительно изменяется в интервале 100–200 °С, и предложите методу его очистки от растворимых в воде примесей.

3.2. СУБЛИМАЦИЯ (ВОЗГОНКА)

Сублимацией называется фазовый переход вещества из кристаллического непосредственно в парообразное состояние, минуя жидкую фазу. Образующийся пар затем конденсируется в кристаллы на охлаждаемой части прибора. Такой процесс в химии часто называют *возгонкой* и используют как для очистки веществ, так и для предварительного отделения из смеси летучего соединения от нелетучих.

Возгонка, даже однократная, как правило, приводит к получению достаточно чистого продукта с высоким выходом (98–99 %). Метод можно использовать для очистки небольших (0,1–1,0 г) масс твердых веществ.

По сравнению с методом перекристаллизации сублимация имеет некоторые преимущества:

- быстрота выполнения работы;
- большой выход продукта;
- возможность использования небольших количеств вещества.

Однако применение этого метода очистки ограничено числом веществ, способных возгоняться (иод, сера, хлорид аммония, нафталин, бензойная кислота и др.).

Во время возгонки следует обратить внимание на степень измельчения реагента, так как скорость испарения пропорциональна общей площади поверхности испарения. Для увеличения общей площади поверхности испарения и тем самым выхода продукта в процессе в ряде случаев к возгоняемому веществу рекомендуется добавлять инертный нелетучий наполнитель, например SiO_2 , CaO .

Возгонка всегда происходит при температуре ниже температуры плавления вещества. Не следует допускать плавления, так как это ведет к резкому падению скорости процесса вследствие уменьшения площади поверхности вещества. Понижение давления снижает температуру, при которой вещества начинают возгоняться, поэтому под вакуумом можно сублимировать многие труднолетучие соединения.

Индивидуальные задания

1. **Возгонка иода.** Взвесьте 0,5–1,0 г выданной вам смеси кристаллического иода с иодидом калия. Иодид калия добавляют в смесь и для удаления возможных примесей хлора и брома. Смесь измельчите в фарфоровой ступке и поместите в прибор для возгонки, состоящий из пробирки и пальцеобразного холодильника (рис. 15).

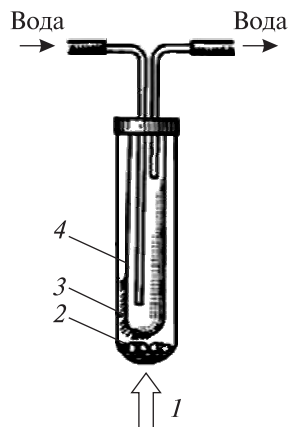


Рис. 15. Прибор

для возгонки иода:

1 — подвод теплоты;

2 — возгоняемое вещество;

3 — возгоняемое вещество;

4 — холодный «палец»

Холодильник подключите к водопроводной сети для охлаждения паров вещества, дно пробирки осторожно нагрейте с помощью спиртовки и проводите возгонку. Учтите, что низкая температура охлаждающего устройства способствует образованию мелких кристаллов.

Сублимированное вещество осторожно снимите с поверхности холодильника, поместите в заранее взвешенный сухой бюкс, взвесьте, вычислите выход вещества в процентах. (Кристаллы иода нельзя снимать металлическим шпателем, лучше воспользоваться стеклянным.) Очищенный иод будет использоваться в дальнейших синтезах неорганических соединений.

2. **Очистка хлорида аммония.** Подготовьте подробную инструкцию по очистке хлорида аммония методом возгонки. Какие справочные данные необходимо для этого использовать? Можно ли модифицировать прибор, приведенный на рис. 15? Выполните работу.

*3. **Очистка нафталина.** Составьте подробную инструкцию для школьной химической лаборатории по очистке нафталина методом возгонки. Пользуясь пособи-

ями по технике лабораторных работ, предложите конструкции двух-трех приборов для осуществления данного процесса. Обоснуйте выбор приборов. Как провести возгонку нафталина массой 100 г?

Вопросы и задания для самоконтроля

1. На каком явлении основана очистка вещества методом возгонки?
2. Объясните, почему при выборе приборов для возгонки предпочтение отдают конструкциям, в которых расстояние между возгоняемым веществом и поверхностью конденсации минимально.
3. Можно ли применять прибор, приведенный на рис. 15, для возгонки больших масс вещества? Почему? Предложите схемы приборов для возгонки при атмосферном и пониженном давлении.
4. Рассмотрите различные способы нагрева вещества при проведении возгонки.
5. Объясните, зачем добавляют иодид калия при очистке иода.
6. Существуют ли отличия в процессах сублимации иода и хлорида аммония? Если да, то какие?

3.3. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Поскольку абсолютно чистые вещества отсутствуют, чаще всего мы имеем дело со смесями. Разделение смеси твердых веществ (чаще двух) осуществляют, применяя подходящие растворители; путем растворения вещества с использованием методов экстракции, дробной перекристаллизации; иногда применяют возгонку, пересаживание из раствора и другие методы.

Современная химия располагает целым арсеналом экспериментальных методов разделения смесей и очистки веществ от примесей (табл. 4). Эти методы основаны на различии химических или физических свойств отдельных составляющих смеси.

Таблица 4

Методы разделения смесей веществ

Метод или группа методов	Явление, положенное в основу метода
Химические	Различия в константах равновесия или константах скорости реакции основного вещества и примеси с реагентом
Дистилляционные	Различия состава равновесных жидкости и пара
Кристаллизация из расплава	Различия состава равновесных кристаллов и расплава
Сублимация	Различия состава равновесных кристаллов и пара
Кристаллизация из раствора	Различия состава равновесных кристаллов и раствора
Экстракция	Различия в растворимости примеси и очищаемого вещества в двух несмешивающихся жидких фазах
Адсорбционные	Различия в способности молекул разных веществ адсорбироваться на твердой поверхности

Окончание табл. 4

Метод или группа методов	Явление, положенное в основу метода
Ионообменные	Различия в способности разных ионов участвовать в обмене между раствором и твердой фазой
Электрохимические	Электродиализ. Различие чисел переноса ионов основного вещества и ионов примеси в электрическом поле. Различие в потенциалах восстановления ионов
Мембранные	Различия в скорости проникновения через пористую перегородку основного вещества и примеси
Термодиффузионный	Разделение в температурном поле
Магнитная сепарация	Пространственное разделение в магнитном поле частиц с различным отношением массы к заряду
Лазерные	Химическое активирование одного из компонентов разделяемой газовой смеси при лазерном облучении

Следует отметить, что все названные методы разделения смесей являются одновременно методами очистки веществ, хотя при получении особо чистых веществ ими обеспечивается неодинаковая эффективность очистки.

Методы разделения разрабатывались и изучались параллельно двумя путями: при разработке методов количественного химического анализа и при создании принципов и приемов переработки природного сырья. Далеко не всякий процесс, приемлемый для проведения операции разделения в условиях лаборатории, пригоден в промышленности. При планировании разработки технологического процесса разделения приходится обращать внимание на многие факторы: стоимость реагентов и сырья, их доступность, сложность оборудования, вероятность загрязнения окружающей среды и др.

Индивидуальные задания

1. Разделение смеси безводного сульфата натрия и хлорида аммония. Разделение смеси указанных веществ основано на способности хлорида аммония возгоняться. Необходимое для очистки количество смеси измельчите и поместите в прибор для возгонки. Холодильник подключите к водопроводной сети; дно пробирки осторожно нагрейте с помощью спиртовки и проведите возгонку хлорида аммония. Сублимированное вещество осторожно снимите и поместите в сухой, заранее взвешенный бюкс. Оставшийся после возгонки продукт проверьте на чистоту, для чего проведите качественные реакции на ионы NH_4^+ и Cl^- ; при положительной реакции остаток еще раз подвергните возгонке; выделившиеся кристаллы NH_4Cl соедините в бюксе с полученными ранее. Хлорид аммония взвесьте и проверьте на наличие ионов Na^+ и SO_4^{2-} . Твердое вещество, оставшееся после возгонки, еще раз проверьте на наличие ионов NH_4^+ и Cl^- . Чистое вещество перенесите в сухую, заранее взвешенную пробирку с пробкой и взвесьте. Определите выход каждого из компонентов относительно состава исходной смеси (данные возьмите у преподавателя).

2. Разделение смеси хлорида натрия и карбоната кальция (нитрата натрия и карбоната бария). Способ основан на различной растворимости солей. Смесь поместите в стакан, внесите в 10 раз большую массу воды, в течение 10 мин тщательно перемешивайте, а затем пропустите через плотный бумажный фильтр. В конце фильтрования небольшим количеством воды ополосните стакан, в котором была смесь. Промойте осадок на фильтре теплой водой, отделите от фильтра, высушите и взвесьте. Фильтрат вместе с промывной водой поместите в фарфоровую чашку, упарьте на водяной бане до появления на поверхности раствора пленки кристаллов. Далее работу ведите по плану, описанному в задании по перекристаллизации нитрата калия.

Полученные вещества проверьте на присутствие примесей: ионов CO_3^{2-} в хлориде или нитрате натрия, Cl^- и NO_3^- в карбонатах кальция и бария. Вычислите состав исходной смеси в массовых долях. Сравните его с заданным (сведения о составе возьмите у преподавателя).

3. Выделение меди из смеси ее с оксидом кремния(IV). Смеси порошка Cu и SiO_2 массой 1 г внесите в 50 см³ 25 % раствора аммиака и по каплям при постоянном перемешивании на магнитной мешалке добавьте к нему 10 см³ раствора с массовой долей пероксида водорода, равной 30 %. Смесь выдержите при перемешивании около 20 мин. Раствор, окрашивающийся при этом в ярко-синий цвет (*что образуется?*), профильтруйте. Проверьте полноту извлечения меди из смеси. С этой целью небольшую часть осадка с фильтра поместите в пробирку и добавьте несколько капель раствора аммиака, а затем раствора пероксида водорода. Если при этом наблюдается появление синей окраски (*о чем она свидетельствует?*), повторите операцию обработки всего осадка с фильтра и соедините фильтраты, полученные при первой и второй обработках. В этот раствор при перемешивании порциями внесите 1 г порошка цинка и выдержите смесь около 20 мин, не прекращая перемешивания. Образовавшийся осадок отделите, перенесите в стакан и обработайте 1 моль/дм³ раствором H_2SO_4 для растворения избытка цинка. Оставшееся вещество отделите от раствора, промойте на фильтре водой, высушите при температуре примерно 100 °С и взвесьте. С учетом массовой доли меди (сведения возьмите у преподавателя) в исходной смеси и полученного результата вычислите выход продукта в процентах.

4. Разделение сильвинита. Галургический метод разделения сильвинита (или метод отдельной кристаллизации) основан на различной зависимости растворимости NaCl и KCl от температуры. При комнатной температуре растворимость хлорида калия (сильвина) и хлорида натрия (галита) почти одинакова. С повышением температуры растворимость хлорида натрия почти не меняется, а растворимость хлорида калия резко возрастает (табл. 5).

Таблица 5

Растворимость галита и сильвина
при различных температурах (г/дм³)

Температура, °С	Растворимость NaCl	Растворимость KCl
20	35	28
100	39	57

Приготовьте насыщенный при 0 °С раствор солей (NaCl и KCl) путем тщательного перемешивания их в стакане с водой объемом 200–500 см³. После того как соли перестали растворяться, профильтруйте раствор, отделив его тем самым от нерастворившихся солей. Полученный раствор нагрейте и обработайте им измельченную (куски размером менее 5 мм) сильвинитовую руду. В процессе обработки раствор дополнительно насыщается хлоридом калия, а часть хлорида натрия выпадает в осадок и отделяется фильтрованием. Кристаллы NaCl отделите от осадка фильтрованием или центрифугированием и высушите.

Фильтрат вылейте в стакан и охладите в емкости со льдом. В стакане выпадает осадок хлорида калия и частично NaCl. Его надо отделить от рабочего раствора путем фильтрования. Далее полученный осадок заливают рабочим раствором и повторяют весь цикл снова.

5. Используя литературные данные, составьте подробные инструкции для разделения следующих смесей: 10 г KNO₃ + 10 г CuSO₄; 10 г KNO₃ + 0,001 г CuSO₄; 10 г KCl + 0,1 г KMnO₄; 10 г KNO₃ + 10 г BaCl₂.

*6. Вам предстоит предложить экспериментальную задачу по разделению смеси твердых веществ для химической олимпиады школьников. Какие вещества вы выберете? Разработайте подробную инструкцию по выполнению работы, оценив каждый ее этап в баллах (сумма баллов равна 20). О каких правилах безопасного обращения с приборами и реактивами необходимо напомнить школьникам перед началом работы?

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какими способами можно разделить механическую смесь серы и железа?
2. Какие вещества называются изоморфными? Приведите один-два примера. Пользуясь доступными вам учебниками, предложите способ разделения смеси изоморфных веществ.
3. Есть ли отличия между смесью оксидов и совместно осажденными оксидами? Приведите примеры.
4. Укажите методы разделения твердых веществ, при реализации которых вещества полностью сохраняют свои свойства. Приведите два-три примера смесей твердых веществ, которые можно было бы разделить этими методами.

3.4. ОЧИСТКА ЖИДКОСТЕЙ

Для очистки жидкостей можно использовать методы, основанные как на отделении основного вещества от примесей (*перегонка*), так и примесей от основного вещества (*ионный обмен*, *экстракция*, *адсорбция*). Механические примеси и нерастворимые вещества обычно отделяют фильтрованием.

Метод очистки подбирают с учетом характера загрязнений и требований, предъявляемых к очищаемой жидкости.

**Например, в фармацевтической практике, согласно требованиям нормативных документов (национальных, международных и региональных фармакопей), используется вода различных категорий качества: вода очищенная, вода

высокоочищенная, вода для инъекций и др. Методами получения воды очищенной и воды для инъекций могут быть обратный осмос, деионизация, дистилляция, ионный обмен и ультрафильтрация, однако вода для инъекций должна еще быть очищена от пирогенных веществ. Высокоочищенную воду получают двухступенчатым обратным осмосом в сочетании с ультрафильтрацией и деионизацией.

Очистка жидкостей методом перегонки. Наиболее общеупотребительный метод очистки жидкостей от растворенных в них веществ — *перегонка (дистилляция)* — основан на различии в температурах кипения (в летучести). Метод заключается в том, что при нагревании раствора из него постепенно испаряются вещества по мере увеличения температур кипения. Выделяющиеся пары конденсируются в жидкость и собираются отдельно.

Этим методом очищают жидкость от растворенных в ней твердых веществ или менее летучих жидкостей. Если очищаемая летучая жидкость (например, вода) содержит нелетучие растворенные примеси (соли, щелочи), то при перегонке они остаются в растворе, а очищаемое вещество испаряется из него, конденсируется и собирается в приемнике.

Если очищаемая жидкость содержит примесь другой жидкости, то при нагревании их смеси в первую очередь испаряется более летучее вещество. Очищенная жидкость может остаться в колбе для перегонки или сконденсироваться в приемнике.

В зависимости от свойств компонентов разделяемой смеси и разницы в их температурах кипения применяют различные способы перегонки (перегонка при обычном давлении, перегонка под вакуумом, перегонка с водяным паром, дробная перегонка).

Перегонка при обычном давлении применяется для очистки вещества от практически нелетучих примесей, например при очистке жидкости от растворенных нелетучих солей, от механических примесей, если фильтрование по каким-либо причинам невозможно, от растворенных высокомолекулярных веществ и примесей, у которых температуры кипения на 100–150 °С выше температуры кипения очищаемого вещества.

Перегонка при обычном давлении заключается в нагревании жидкости до температуры кипения и конденсации ее паров. Для осуществления такого варианта перегонку проводят в приборе (рис. 16), состоящем из круглодонной перегонной колбы, холодильника Либиха, аллонжа и приемника.

Перед началом перегонки в перегонную колбу помещают *центры кипения* (небольшие кусочки битого фарфора или стеклянные капилляры), которые способствуют равномерному кипению жидкости и препятствуют ее перебрасыванию в холодильник. Перегонную колбу заполняют очищаемой жидкостью не более чем на 2/3 ее объема. Температура измеряется перед отводной трубкой, но не над самой поверхностью жидкости. Для того чтобы шарик термометра полностью омывался парами, его располагают на 0,5–1,0 см ниже отверстия отводной трубки.

Нагревание колбы ведут на спиртовке, электрической плитке, водяной, солевой или масляной бане, в зависимости от температуры кипения компонентов жидкой смеси. Рабочая температура бани должна превышать температуру кипения отгоняемой жидкости на 20–30 °С. Колбу следует нагревать так, чтобы перегонка происходила постепенно, так как только в этом случае по показанию термометра

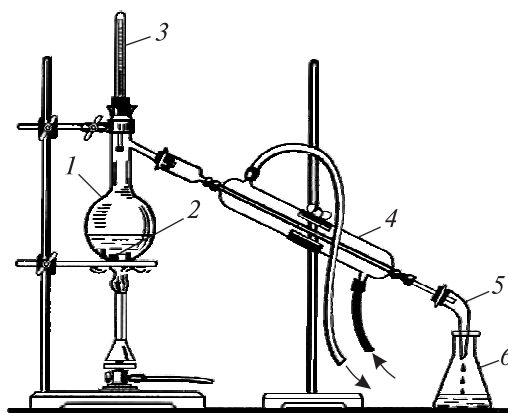


Рис. 16. Прибор для простой перегонки:
1 – перегонная колба; 2 – центры кипения;
3 – термометр; 4 – холодильник Либиха;
5 – аллонж; 6 – колба-приемник. Стрелки
указывают направление движения воды

можно судить о температуре перегоняемой фракции. При слишком интенсивной перегонке в колбе создается повышенное давление, и измеряемая температура не соответствует температуре кипения отгоняемой фракции.

При перегонке жидкостей, кипящих ниже $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, используют холодильники с водяным охлаждением. Холодную воду в холодильник подают по принципу противотока. Если в качестве примеси в очищаемой жидкости содержится другая жидкость с более низкой, чем у основной, температурой кипения, ее отгоняют вначале, собирая в специальный приемник и используя при этом аллонж-«паук». Более высококипящие вещества перегоняют, используя воздушные холодильники.

Нельзя отгонять жидкость из перегонной колбы досуха. Перегонку следует прекратить, когда в колбе еще остается небольшое количество жидкости.

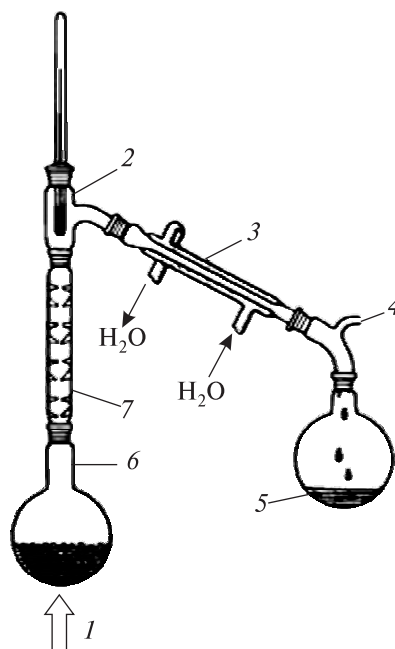
Иногда в процессе перегонки к жидкости добавляют вещества, химически взаимодействующие с примесями и способствующие их осаждению. Например, при получении дистиллированной воды рекомендуют добавлять (на 1 дм^3) гидроксид натрия (9 г) для связывания CO_2 , гидросульфат калия (3 г) и 20 % фосфорную кислоту (5 см^3) для связывания аммиака, перманганат калия (0,5 г) для окисления органических примесей.

Для предохранения перегоняемого продукта от влаги воздуха к отводу аллонжа присоединяют хлоркальциевую трубку. Закрывать отвод аллонжа нельзя: **прибор обязательно должен иметь сообщение с атмосферой.**

Если при нагревании смеси два или большее число веществ переходят в парообразное состояние, для их разделения используют *фракционную* (или *дробную*) перегонку (рис. 17).

При нагревании смеси жидкостей с разницей в температурах кипения менее $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ вместе с легколетучей жидкостью будет частично испаряться и высококипящий компонент. Дробную перегонку ведут обязательно с применением дефлегматоров, которые позволяют осуществить частичную конденсацию образующихся паров и возвращение их в перегонный сосуд.

Рис. 17. Схема прибора для фракционной перегонки:
1 — подвод теплоты; 2 — термометр;
3 — холодильник Либиха;
4 — отвод для вакуумирования при перегонке в условиях пониженного давления;
5 — дистиллят; 6 — перегонная колба;
7 — колонка для разделения



Конденсации подвергаются пары высококипящего компонента, а пары летучего продукта конденсируются в холодильнике и собираются в приемнике. Так перегоняют всю жидкость, собирая ее в разные приемники отдельными порциями (фракциями). Первые фракции содержат преимущественно вещество с самой низкой температурой кипения, последние — с самой высокой.

Разделение смеси жидкостей основано на различии состава жидкой смеси и ее насыщенного пара. При перегонке смеси жидкостей в первых порциях дистиллята жидкости с большим давлением пара (т. е. низкокипящей) будет содержаться больше, чем в последующих порциях. Повторяя дробную перегонку несколько раз, можно почти полностью разделить смесь жидкостей. Исключением являются так называемые *azeotropные* или *нераздельно кипящие смеси*, которые с помощью дробной перегонки разделить нельзя. К ним относится, например, азеотропная смесь этанола с водой с массовой долей спирта, равной 95,6 %. При нормальном давлении температура ее кипения составляет 78,17 °С, хотя температуры кипения чистого (100 %) спирта и воды выше и равны соответственно 78,3 °С и 100 °С. При нагревании растворов спирта с массовой его долей, большей 95,6 %, из них вначале отгоняется азеотропная смесь, а затем чистый спирт. При нагревании растворов спирта с массовой его долей, меньшей 95,6 %, из них так же вначале отгоняется азеотропная смесь, а затем — оставшаяся вода.

В справочниках приводятся таблицы азеотропных смесей с указанием массовой доли их компонентов и температур кипения.

Способность высококипящих веществ перегоняться с парами других веществ используют для их эффективной очистки, например при *перегонке с водяным паром* (рис. 18).

Некоторые вещества при нагревании до температуры кипения при нормальном давлении разлагаются. В данном случае для их очистки применяют перегон-

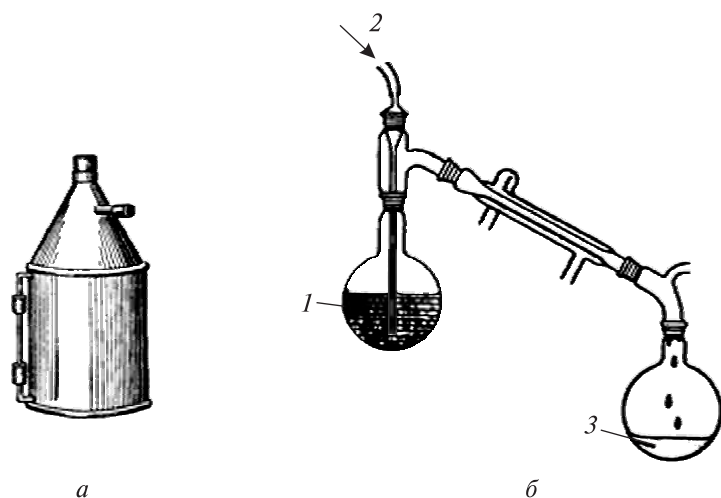


Рис. 18. Схема прибора для перегонки с паром:
а — парообразователь; б — прибор для перегонки;
1 — смесь; 2 — ввод пара; 3 — дистиллят воды и компонента,
отгоняемого с паром

ку при пониженном давлении — *вакуум-перегонку*. При понижении давления в системе температура кипения очищаемой жидкости уменьшается, и она кипит без разложения. Пары ее конденсируются и собираются в приемнике.

При вакуумной перегонке требуется соблюдать дополнительные меры предосторожности. Работу с вакуумными установками проводят с применением защитных экранов, очков или масок. Все стеклянные детали, которые будут использоваться в установке, необходимо внимательно осмотреть перед ее сборкой, чтобы выявить дефекты (мелкие трещины, сколы и т. п.). Особую тщательность следует проявить при подготовке шлифов, так как инородное тело (песчинки и др.), попавшее на шлиф, может стать причиной его повреждения, а при разряжении в системе это часто приводит к взрыву. Перед началом работы со шлифов удаляют остатки старой смазки и смазывают их вновь небольшим количеством вакуумной смазки.

В установке можно использовать только круглодонные перегонную и приемную колбы.

При вакуумной перегонке не следует допускать перегрева перегоняемой жидкости. Жидкостные бани снабжают термометром. Уровень жидкости в бане должен соответствовать уровню жидкости в колбе и не превышать его, чтобы не вызывать перегрева паров. Равномерное кипение жидкости при перегонке обеспечивается специальным капилляром, через который засасывается воздух или инертный газ под слой перегоняемой жидкости. К числу мер предосторожности относится выбор капилляра требуемого качества. Такой капилляр при продувании через него воздуха в пробирку с эфиром с помощью резиновой груши дает цепочку очень мелких пузырьков. Слишком широкий капилляр, а также капилляр с обломанным во время перегонки концом или забитый твердыми частицами может стать причиной бурного вскипания жидкости и ее переброса в приемник.

Проверка установки на герметичность обязательна и проводится перед заполнением перегонной колбы жидкостью. Операция выполняется при максимальном разрежении с использованием индивидуальных средств защиты (очки, маска). Правильно

собранный установка способна сохранять вакуум после отсоединения насоса в течение нескольких минут. После всех подготовительных операций в колбу помещают перегоняемое вещество и включают вакуумный насос. В системе возникает струйка мелких пузырьков от капилляра. Постепенно повышать температуру обогреваемой бани можно только после обеспечения необходимого разрежения. В перегонной колбе, наполненной горячей жидкостью, запрещается создавать вакуум.

В установку, подключенную к вакуумному насосу, нельзя вносить какие-либо изменения.

Последовательность операций при завершении перегонки должна быть следующей:

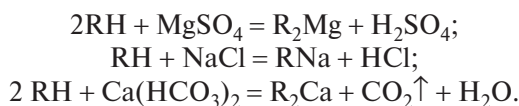
- опускают баню;
- тщательно охлаждают содержимое колбы;
- впускают воздух в систему, соединяя ее с атмосферой при помощи специального крана;
- отключают вакуум-насос.

Установку разбирают только после охлаждения, причем начинать следует с отсоединения приемника с перегонной жидкостью.

Очистка жидкостей методом ионного обмена. К методам очистки жидкостей, в которых примеси отделяются от основного вещества, относится ионный обмен, широко применяемый для получения деминерализованной воды.

Иониты (ионообменники) — твердые, практически нерастворимые в воде и других растворителях природные и искусственно полученные материалы, которые способны обменивать свои ионы на ионы, находящиеся в растворе. Различают *катиониты*, содержащие функциональные группы, например $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, в которых атом водорода способен замещаться на катион, и *аниониты* с группами NH_2 , $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, за счет которых на поверхности ионита при гидратации образуются обменные группы $-\text{OH}$. Существуют также *амфотерные* и *смешанные иониты*.

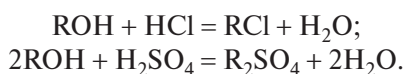
При очистке воды реакции катионного обмена приводят к сорбции катионных примесей, среди которых наиболее важны катионы кальция и магния, обуславливающие жесткость воды. Катионообменные реакции приводят к образованию соответствующих кислот:



Образующиеся кислоты эффективно взаимодействуют с гидрокарбонатами, являющимися для многих природных вод основными анионными примесями:



При последующем пропускании воды через анионит происходят следующие реакции:



Помимо этих примесей сильноосновные аниониты сорбируют силикаты из природных вод.

Существенной проблемой в ионообменных методах очистки является необходимость химической регенерации ионообменных смол. Для этого необходимо

пропускать через катионит кислоту, а через анионит — щелочь. Поскольку сорбированные ионы, например, кальция имеют большее сродство к катионообменнику, чем ионы водорода, то реакции регенерации нестехиометричны и требуют избытка кислот и оснований. В настоящее время на основе ионообменного метода очистки воды создают гибридные варианты с мембранными и электрохимическими способами.

Индивидуальные задания

1. Очистка водопроводной воды перегонкой. Для очистки водопроводной воды соберите прибор (см. рис. 15). В перегонную колбу налейте водопроводную воду и добавьте к ней несколько капель раствора перманганата калия для окисления возможных органических примесей. Внесите в колбу центры кипения и осторожно нагрейте ее. Следите за изменением температуры. Ртутный шарик термометра должен находиться чуть ниже отводной трубки перегонной колбы. Пары жидкости будут конденсироваться в холодильнике (воду в холодильник подают по принципу противотока). Очищенную воду соберите в приемник. Для проверки степени очистки полученной воды поместите ее каплю на стеклянную пластинку, испарите. При наличии примесей на поверхности стекла остается налет. Повторной перегонкой получают бидистиллят — еще более очищенную воду.

***2. Очистка разбавленной соляной кислоты марки «т».** Для очистки методом перегонки соберите прибор (см. рис. 15). Плотность загрязненной кислоты измерьте ареометром и определите ее массовую долю. Кислоту внесите в перегонную колбу и поместите в нее центры кипения. Колбу с жидкостью осторожно нагрейте до кипения. Отметьте начальную температуру кипения. Она изменяется по мере кипения жидкости от 100 °С (температура кипения воды) до 108 °С (температура кипения азеотропной смеси). Когда температура кипения станет постоянной и равной 108 °С, поворотом аллонжа смените приемник и соберите в него жидкость. Измерьте плотность и определите массовую долю кислоты в полученном растворе. Отметьте изменение цвета раствора по сравнению с первоначальным. Проведите качественную реакцию на ион Fe^{3+} в исходной и полученной после перегонки кислоте.

***3. Очистка водопроводной воды методом ионного обмена.** Используя этот метод, можно получить деминерализованную воду. Установка для получения такой воды состоит из двух стандартных колонок, заполненных ионообменными смолами: катионитом в H^+ -форме и анионитом в OH^- -форме.

К колонке с катионитом подберите пробку с отводной трубкой и соедините ее с водопроводным краном. Воду, прошедшую через катионит, затем направьте в колонку с анионитом. Скорость протекания воды через колонки не должна превышать 100 см³/мин. Вода, прошедшая через катионит, имеет кислую реакцию. Для установления pH воды на этой стадии очистки соедините колонки трехходовым краном и отберите через него пробу.

Измерьте pH, пользуясь универсальным индикатором. После прохождения воды через анионит повторно определите pH.

Очищенная таким способом вода по качеству не уступает дистиллированной. Качество полученной воды проверьте способом, описанным в задании 1.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как можно очистить жидкость от растворимых и нерастворимых в ней твердых веществ?
2. Каким образом разделяют смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости?
3. Почему чистая жидкость кипит при постоянном давлении?
4. Что такое «азеотропная смесь»? Пользуясь справочниками, приведите примеры веществ, образующих азеотропные смеси, и укажите их состав.
5. В пособиях по технике лабораторных работ найдите один-два примера очистки жидкостей с использованием комбинированных методов.
6. Почему очистку воды методом ионного обмена называют экологическим бумерангом?
7. От каких веществ можно очистить природную воду перегонкой?
8. Что такое фракционная перегонка? Приведите схему прибора для ее проведения.
9. Для каких веществ целесообразно применять перегонку при пониженном давлении? Почему? Приведите один-два примера.
10. Перегонка связана с рядом потенциально опасных факторов, действующих часто в сочетании друг с другом. Укажите эти факторы и соответствующие им меры безопасности.
11. Составьте подробную инструкцию для начинающего лаборанта (с учетом требований техники безопасности) по перегонке водопроводной воды.

3.5. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА ГАЗОВ

В химических лабораториях часто пользуются газами, полученными в промышленных условиях и поступающими в лабораторию в специальных баллонах, которые содержат газ в сжатом или сжиженном состоянии. Однако в соответствии с правилами техники безопасности в учебных лабораториях обычно разрешено использовать лишь баллоны, содержащие наименее опасные в обращении газы — гелий, аргон, азот, углекислый газ. Остальные газы получают непосредственно в лаборатории, когда возникает необходимость в них.

В основе получения газов лежат различные химические реакции, но по условиям их проведения и аппаратурному оснащению можно выделить несколько типовых случаев. В одном из них используются *реакции взаимодействия твердого вещества с раствором другого вещества*, например при получении водорода берут металл и раствор кислоты, сероводорода — сульфид натрия и разбавленную серную кислоту, хлора — гипохлорит кальция (белильную известь) и концентрированную соляную кислоту. При этом протекают реакции различного типа: окислительно-восстановительные, обмена. Однако во всех случаях универсальным для получения газов является прибор (рис. 19), который состоит из колбы с отводной трубкой и соединенной с колбой капельной воронки с краном.

Твердое вещество помещают в колбу, раствор — в капельную воронку. Дозируя с помощью крана подачу раствора из капельной воронки, можно регулиро-

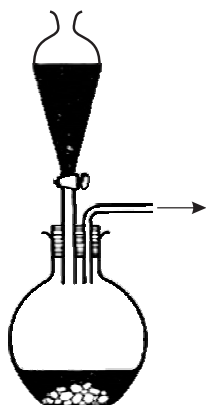


Рис. 19. Прибор для получения газов

вать скорость выделения газа. В ходе работы необходимо соблюдать следующие правила:

- заранее проверить и смазать тонким слоем вазелина пробку в капельной воронке;
- прибор нежестко закрепить в держателе штатива;
- твердое вещество должно занимать не более $1/3$ – $1/4$ объема колбы;
- раствор в капельную воронку наливают через стеклянную воронку, а в реакционную колбу добавляют по каплям;
- при необходимости смесь очень осторожно подогревают.

Для многократного получения газа или получения его в больших количествах удобен аппарат Киппа (рис. 20).

Нижняя часть аппарата состоит из широкого резервуара с перетяжкой 1 (а, б), тубусами (в, г) и керамической прокладкой (з). Верхняя часть аппарата представляет собой шарообразную воронку 2, вставляемую в аппарат через притертое горло (е) нижнего резервуара.

Перед заправкой аппарата укрепляют пробку в нижнем тубусе (в), соединительные шлифы смазывают специальной водостойкой смазкой и надежно соединяют шарообразную воронку с резервуаром аппарата. Резиновую пробку вынимают из верхнего тубуса (г) и через него в среднюю расширенную часть вводят твердое вещество, служащее для получения газа (цинк — для получения водорода, мрамор — для получения CO_2 , сульфид железа(II) — для получения сероводорода и др.). Твердый реагент при проведении реакции в аппарате Киппа должен находиться в виде гранул или кусочков, способных удерживаться на прокладке среднего шара аппарата. Пользоваться порошком не рекомендуется, так как при этом возможно бурное выделение газа с прорывом его в верхнюю часть и выплескиванием кислоты.

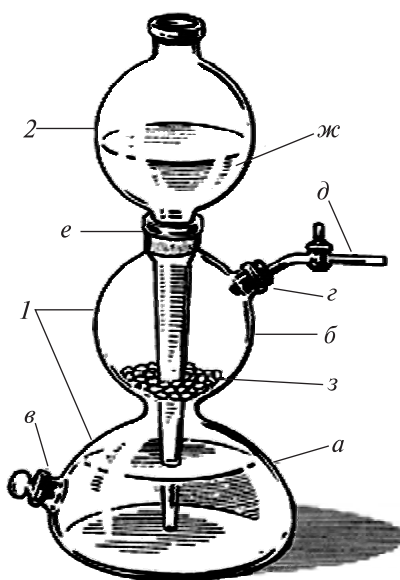


Рис. 20. Аппарат Киппа:
1 — резервуар с перетяжкой;
2 — шарообразная воронка;
а — нижнее полушарие;
б — центральный шар;
в — нижний тубус; г — верхний тубус; д — газоотводная трубка с краном; е — шлиф; ж — раствор кислоты; з — керамическая прокладка

Надежно закрывают верхний тубус пробкой, в которую вставлена газоотводная трубка с краном (д). Открывают кран и наливают в шарообразную воронку раствор (например, разбавленную соляную кислоту при получении водорода, углекислого газа, сероводорода). В соляную кислоту предварительно добавляют 1–2 капли насыщенного раствора CuCl_2 (для увеличения скорости реакции). Раствор должен заполнить нижнее полушарие и подняться в центральный шар на $1/3$ его высоты. Проверяют аппарат на герметичность. Для этого закрывают кран и наблюдают за изменением уровня жидкости в воронке. Если при этом раствор кислоты в воронке поднимается до исходного уровня и далее не изменяется, то прибор герметичен и им можно пользоваться. Если же после закрывания крана жидкость в воронку не поднимается вовсе или сначала поднимается, а потом медленно опускается, то прибор негерметичен. В таком случае его нужно заменить другим аппаратом.

Для включения аппарата открывают кран. Под действием силы тяжести раствор кислоты из воронки по длинной внутренней трубке опускается в нижнее полушарие и затем поднимается в центральный шар, в котором начинается реакция выделения газа. Газ пропускают в течение 5–10 мин для вытеснения воздуха из аппарата, затем закрывают газоотводный кран и соединяют газоотводную трубку с установкой, в которую необходимо пропускать газ.

Аппарат Киппа используется многократно до полного расходования одного из реагентов.

При разборке аппаратов (**проводить под тягой!**) открывают тубус нижней широкой части аппарата и сливают через него кислоту, затем ополаскивают сосуд водой, через тубус (з) высыпают куски непрореагировавшего вещества и промывают их водой. При необходимости разбирают и моют весь аппарат.

Еще один лабораторный метод получения газов основан на *реакции термического разложения вещества*, чаще всего твердого. Реакцию проводят в колбе Вюрца, реторте или пробирке. Твердое вещество вносят в сосуд, плотно закрывают его пробкой, крепят в держателе штатива и осторожно нагревают до необходимой температуры с помощью спиртовки или другого нагревательного прибора (рис. 21).

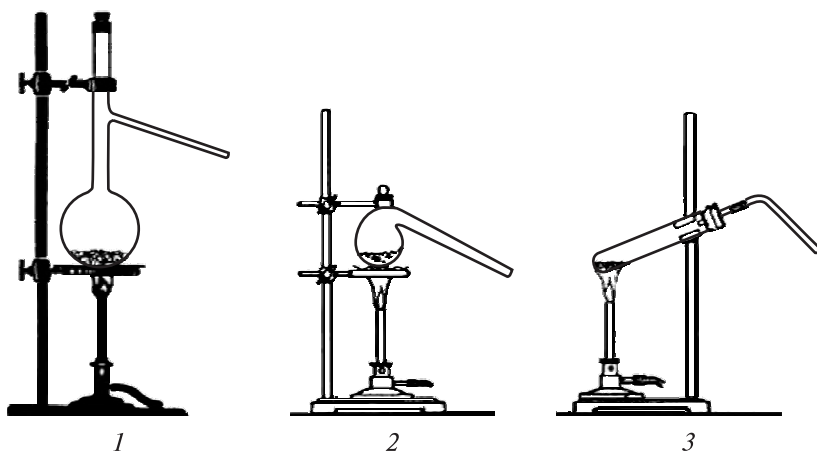


Рис. 21. Приборы для получения газа при термическом разложении твердого вещества в колбе Вюрца (1), реторте (2) и пробирке (3)

Скорость выделения газа регулируют, меняя температуру нагрева. Таким способом получают O_2 (из $KMnO_4$ или $KClO_3$), N_2O (из NH_4NO_3), N_2 (из NH_4NO_2) и др.

Несколько реже в лабораторных условиях получают газы, используя *электрохимические реакции*, как, например, H_2 и O_2 при электролизе воды, Cl_2 — раствора $NaCl$.

Методы очистки газов. Газы, поставляемые промышленностью и получаемые в химической лаборатории, часто всегда загрязнены парами воды и примесями сопутствующих газов, которые образуются вследствие протекания побочных реакций. Выбор способа очистки зависит как от химических и физических свойств самих газов, так и от свойств содержащихся в них примесей и определяется целями дальнейшего использования очищаемого вещества.

Наиболее простые и распространенные методы очистки газов основаны на том, что загрязненный газ пропускают через слой жидкости или твердого гранулированного вещества, связывающего примеси. Их помещают в *промывные склянки* (рис. 22), *осушительные колонки* (рис. 23, а), склянки Тищенко (рис. 23, б), U-образные (рис. 23, в) или *хлоркальциевые трубки* (рис. 23, г).

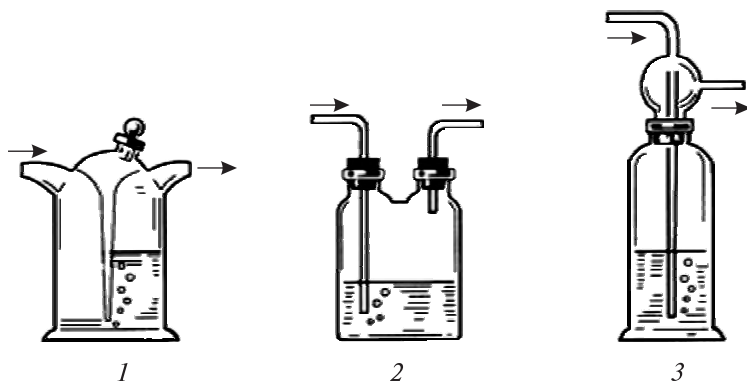


Рис. 22. Промывные склянки.

1 — склянка Тищенко; 2 — склянка Салюцо — Вульфа;

3 — склянка Дрекслея.

(Стрелки указывают направление движения газа)

Наиболее эффективная очистка достигается при медленном прохождении газа через слой вещества, способного связывать примеси. Для контроля за скоростью тока газа применяют подсчет пузырьков в единицу времени, пробулькивающих через слой жидкости в склянке для очистки газа.

Чаще других примесей в газе приходится связывать пары воды — *осушать газ*. Осушителями заполняют только чистые и сухие приборы. Чтобы гранулы и зерна твердого осушителя не просыпались, их помещают в колонки на слой ваты. Дно прибора при этом должно оставаться пустым, оно служит для стока капель поглощенной жидкости. Если в колонке появится жидкость, это указывает на то, что осушающее вещество необходимо заменить. Таким же образом заполняют осушительные колонки и U-образные трубки, с той лишь разницей, что слой ваты кладут с двух сторон. При использовании жидких осушителей для увеличения про-

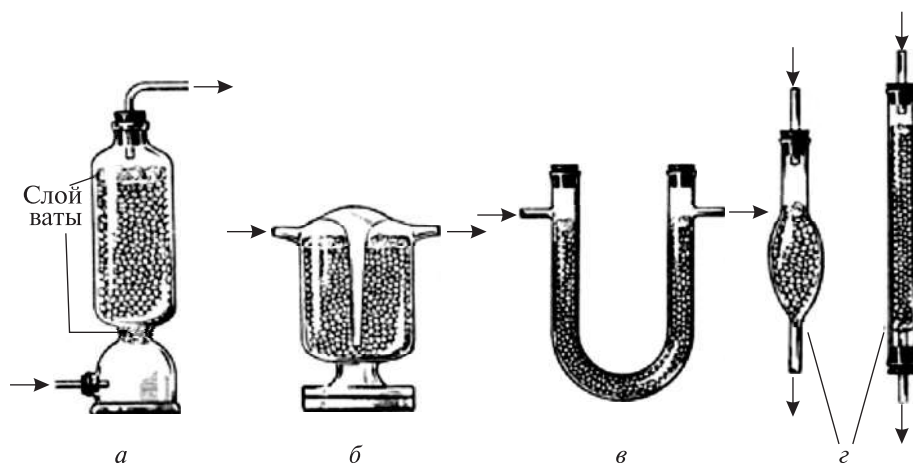


Рис. 23. Приспособления для очистки газов:
 а — осушительная колонка; б — склянка Тищенко;
 в — U-образная трубка; г — хлоркальциевые трубки.
 (Стрелки указывают направление движения газа)

должительности контакта газа с ними можно заполнить склянки насадкой (битое стекло, стеклянные шарики и др.), смоченной осушителем.

В лабораторной практике для высушивания газов наиболее часто применяют концентрированные растворы серной или фосфорной кислот, безводные хлорид кальция или перхлорат магния («ангидрон»), безводный сульфат меди(II), оксид фосфора(V) («фосфорный ангидрид»), гидрид кальция, твердый гидроксид натрия («едкий натр»), оксид кальция («негашеная известь»), смесь твердых гидроксидов натрия и оксида кальция («натронная известь»), частично обезвоженный гель кремниевой кислоты («силикагель») и др.

В каждом конкретном случае выбирают такой осушитель, который поглощал бы пары воды, но не реагировал бы с осушаемым газом. Так, для сушки сернистого газа нельзя использовать щелочь, а для сушки аммиака — концентрированную серную кислоту и хлорид кальция (последний образует с аммиаком комплексные соединения). При выборе осушителя необходимо учитывать также природу возможных примесей в нем. Так, при использовании для сушки хлора хлорида кальция, загрязненного бромидом или иодидом, газ будет загрязняться следами брома или иода вследствие окисления хлором бромид- и иодид-ионов.

Чтобы *разделить смесь газов*, ее пропускают через растворы, избирательно поглощающие те или иные газы. Например, для удаления следов HCl водород пропускают через склянку с водой, в которой происходит растворение хлороводорода.

Для *очистки смеси газов от кислорода* применяют влажный фосфор, аммиачный раствор оксида меди(I), пирогаллол, раствор хлорида хрома(II), щелочной раствор таннина. Для очистки инертных и восстановительных газов от следов кислорода рекомендуют использовать амальгамы алюминия, магния или кальция.

Для отделения оксида углерода(II) газовую смесь обычно пропускают через раствор CuCl_2 или аммиачные растворы хлорида меди(I) Cu_2Cl_2 .

Индивидуальные задания

1. Получение и очистка водорода. Каковы меры предосторожности при работе с водородом (с учетом того, что смеси водорода с воздухом и кислородом взрывоопасны)?

Водород получают в приборе (см. рис. 19) или в аппарате Киппа действием 10–15 % раствора хлороводорода или 15–20 % раствора серной кислоты на цинк. Если при получении водорода используют соляную кислоту, то выделяющийся газ содержит две основные примеси – хлороводород и пары воды. Водород очищают от них, последовательно пропуская газ через промывную склянку с водой (поглощает HCl) и с 80 % раствором серной кислоты (поглощает пары воды). Более концентрированную кислоту брать нежелательно, так как возможно окисление ею водорода.

Иногда в целях наглядности специально загрязняют водород, помещая вместе с цинком в средний шар аппарата Киппа немного сульфида или карбоната натрия, что обеспечивает примесь соответственно H_2S или CO_2 . Тогда в систему очистных склянок добавляют еще две, заполненные соответственно растворами солей меди(II) и свинца(II).

Получите водород и пропустите его через очистительную систему. Отметьте наблюдаемые эффекты. Чтобы убедиться в отсутствии примесей воздуха и кислорода, *проверьте водород на чистоту*. Для этого пробирку заполните водой и, закрыв ее отверстие пальцем, опрокиньте в чашку с водой. Отводную трубку с током водорода подведите под открытый конец пробирки с водой и вытесните из нее воду. Затем, не переворачивая пробирки, поднесите ее к пламени спиртовки, стоящей на расстоянии не ближе 1 м от прибора. Чистый водород сгорает с легким еле слышным хлопком. Если же при поджигании водорода слышен характерный «лающий» звук, то полученный газ содержит примесь воздуха и очень опасен. В этом случае нужно дождаться выделения чистого газа, периодически проводя пробу на чистоту.

Проверку водорода «на чистоту» проводят только в присутствии преподавателя!

Запишите уравнения химических реакций, которые осуществляются в этом задании. Объясните подбор веществ в очистительной системе и последовательность расположения в ней склянок с веществами.

2. Получение и очистка углекислого газа.

Каковы меры предосторожности при выполнении работы?

Углекислый газ получают в приборе (см. рис. 19) или аппарате Киппа действием 20 % соляной кислоты на мрамор. Выделяющийся газ содержит примеси хлороводорода и паров воды. Для очистки CO_2 от этих примесей его пропускают через последовательно соединенные промывные склянки с водой или насыщенным раствором гидрокарбоната натрия (поглощается примесь HCl) и с концентрированной серной кислотой (поглощаются пары воды).

Иногда в целях наглядности специально загрязняют углекислый газ сероводородом. Для этого в аппарат Киппа вместе с карбонатом вносят небольшую (!) массу сульфида железа(II) или сульфида другого металла.

К заряженному на получение углекислого газа аппарату Киппа последовательно присоедините серию очистительных склянок (см. рис. 22), заполнив их веществами и растворами с учетом возможных загрязнений углекислого газа. Получите углекислый газ, пропустите его через очистительную систему. Отметьте наблюдаемые эффекты.

Чтобы проверить, не содержится ли в полученном углекислом газе хлороводород, пропустите газ через подкисленный азотной кислотой раствор нитрата серебра(I).

Объясните наблюдаемые эффекты. Запишите уравнения протекающих реакций. Объясните подбор веществ в очистительной системе и последовательность расположения в ней склянок с разными веществами.

3. Получение и очистка кислорода. Используются реакции термического разложения хлората калия, нитрата калия, перманганата калия и др. Термическое разложение взятого для получения кислорода вещества проводят в реторте или колбе Вюрца (см. рис. 20).

Внесите вещество в колбу, закройте ее пробкой и укрепите в держателе штатива. К колбе, в которой планируется получить кислород, присоедините очистительную систему из серии промывных склянок, содержащих вещества и растворы, подобранные с учетом возможных загрязнений кислорода в данном случае. Колбу нагрейте на спиртовке так, чтобы обеспечить медленный ток кислорода, и пропускайте полученный газ через очистительную систему.

Запишите уравнения протекающих химических реакций. Объясните наблюдаемые эффекты, подбор веществ в очистительной системе и последовательность расположения в ней склянок с веществами.

***4. Получение и очистка хлора.** Все операции проводят в вытяжном шкафу, так как хлор — ядовитый газ с ярко выраженным токсическим, удушающим и раздражающим верхние дыхательные пути воздействием!

Для получения хлора в колбу (см. рис. 19) помещают белильную известь (гипохлорит кальция) и по каплям добавляют из воронки концентрированную соляную кислоту с массовой долей раствора 36 %.

Выделяющийся хлор очищают от примеси хлороводорода, пропуская через склянку с водой. Если необходим ток сухого хлора, добавляют склянку с концентрированным (80 %) раствором серной кислоты. После окончания реакции избыток образовавшегося хлора поглощают в склянке с водой (получая «хлорную воду») или в растворе гидроксида натрия (получая «жавелевую воду»). И тот и другой раствор можно использовать в лаборатории для проведения реакций окисления при исследовании свойств получаемых соединений.

Вместо белильной извести можно использовать перманганат калия либо более дешевый и доступный реактив — раствор гипохлорита натрия (марка А, 200 г/дм³). При получении хлора по реакции соляной кислоты (массовая доля 36 %) с указанным раствором гипохлорита соотношение объемов растворов кислоты и соли составляет 1 : 2. В этом случае в колбу помещают соляную кислоту, а раствор гипохлорита — в капельную воронку.

Постепенно приливают раствор гипохлорита к соляной кислоте. При этом содержимое колбы нужно слегка потряхивать, чтобы хлор быстрее выделялся из водного раствора. Для обеспечения равномерного тока газа раствор удобно перемешивать с помощью магнитной мешалки.

Дополнительное преимущество данной методики состоит в том, что не нужно использовать избыток кислоты, чтобы растворить остаток основных солей и гидроксида кальция, образующихся при получении хлора из белильной извести.

Получите хлор по одной из описанных методик. Отметьте наблюдаемые эффекты. Запишите уравнения протекающих химических реакций. Объясните наблюдаемые эффекты, подбор веществ в очистительной системе и последовательность расположения в ней склянок с веществами.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Опишите конструкцию прибора для получения газа: а) из твердых веществ; б) при взаимодействии твердого вещества и раствора.

2. Как проверить на герметичность прибор для получения газов?

3. Где и как необходимо проводить работу по получению водорода, сероводорода, оксида углерода(IV), кислорода?

4. Составьте подробную инструкцию для проведения работы по получению водорода (кислорода) для школьников. Особое внимание обратите на соблюдение требований техники безопасности.

5. Как проверить «на чистоту» следующие газы: водород, углекислый газ, хлороводород?

6. Можно ли при получении водорода в аппарате Киппа: а) использовать цинковую пыль; б) заменить разбавленную соляную кислоту раствором серной кислоты? Ответ обоснуйте.

7. Что представляет собой хлорная вода?

8. При утилизации хлора с использованием раствора NaOH можно получить «железную воду». Напишите уравнение реакции ее получения. Как получают хлор в технике? Где используют хлор?

9. Предложите способ очистки газов от взвешенных в них твердых частиц (пыли и др.).

*10. Используя литературу, ознакомьтесь с устройством и принципом работы газометра. Для хранения каких газов он предназначен?

*11. Пользуясь литературными данными, подберите вещества, которые могут быть использованы для разделения следующих смесей газов путем связывания их компонентов: а) оксид углерода(IV), оксид углерода(II), водород; б) хлор, кислород, хлороводород; в) сероводород, водород, кислород; г) оксид углерода(IV), аммиак, кислород.

*12. Приведите обоснование возможности использования сульфита натрия и гидразина для связывания кислорода, растворенного в воде.

*13. Для поглощения CO из газовых смесей применяют аммиачные растворы хлорида меди(I), которые дополнительно стабилизируют NH_4Cl (10 % от массы Cu_2Cl_2). С какой целью в этой установке после поглотителя газа размещают промывную склянку с раствором, массовая доля серной кислоты в котором 86 %? Можно ли использовать этот раствор для отделения CO от следующих смесей: а) CO_2 и O_2 ; б) N_2 и O_2 ?

3.6. ОПАСНЫЕ В ОБРАЩЕНИИ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

По характеру оказываемого на человека действия все опасные химические вещества подразделяются на *токсичные, вызывающие ожоги кожных покровов и слизистых оболочек, огнеопасные (легковоспламеняющиеся или поддерживающие горение), взрывоопасные и образующие взрывчатые смеси, вызывающие радиационное поражение*. Следует учитывать возможное наложение разных видов поражения при действии одного и того же вещества. Вещества могут одновременно вызывать ожоги, быть взрывоопасными и токсичными, радиационное поражение может сочетаться с токсическим действием и т. д. Например, фтороводородная кислота токсична и вызывает ожоги, азотистоводородная кислота токсична и взрывоопасна, соединения плутония токсичны и оказывают радиационное поражение.

Токсичные вещества

Практически все химические вещества способны оказывать вредное воздействие на человека. Даже физиологически индифферентные аргон, азот и углекислый газ при достаточно высоких концентрациях в воздухе оказывают наркотическое действие и вызывают удушье. Кислород, без которого невозможна сама жизнь, при высоких концентрациях действует на нервную систему и поражает дыхательные пути, приводя к отеку легких. Однако к числу токсичных названные вещества, естественно, не относятся. Пожалуй, пример с кислородом нагляднее других иллюстрирует относительность понятий «токсичное» или «нетоксичное» вещество и зависимость токсичности от концентрации вещества и длительности контакта с ним.

Токсичными принято считать вещества, вызывающие острое или хроническое отравление уже в небольших дозах. В учебном практикуме из-за непродолжительности работы с каждым из веществ хроническое отравление маловероятно, и особую опасность представляют вещества, вызывающие острое отравление. Работа с самыми опасными из них (цианиды, соединения мышьяка и таллия), как и работа с канцерогенами, мутагенами и нервно-паралитическими ядами, в учебной химической лаборатории запрещена. Для других веществ следует учитывать порог их биологического действия на человека и предельно допустимые дозы, а для газов — предельно допустимые в воздухе концентрации (ПДК). Эти параметры могут различаться весьма существенно (табл. 6).

Таблица 6

Предельно допустимые в воздухе концентрации некоторых веществ

Вещество	NO ₂	H ₂ S	Cl ₂	SO ₂	NH ₃
ПДК, мг/м ³	0,09	0,008	0,1	0,5	10

Токсичные вещества способны оказывать разное по своему характеру воздействие (вызывать паралич дыхательного центра, нервной системы, действовать как яды крови, канцерогены и т. д.) и попадают в организм разными путями — через пищеварительный тракт, дыхательные пути, кожные покровы. В частности, легко проникают через кожу токсичные жидкий формальдегид и хлорид ртути(II).

Токсичность веществ зависит не только от их химической природы, но и легкости их попадания в организм, а также легкости накопления и усвоения в органах

и тканях. Одно и то же вещество в виде пыли или паров более опасно, чем в компактном состоянии, поэтому более опасна работа с токсичными твердыми веществами при их измельчении, нагревании до температуры, при которой они могут перейти в газовую фазу. Например, при комнатной температуре компактный оксид свинца(II) практически неопасен, но при растирании и нагревании (соответственно образуются пыль и пары) опасность резко возрастает. Хорошо растворяющийся нитрат бария — яд, трудно растворимый сульфат бария нетоксичен (вводится в желудок и кишечник при рентгенографии). Нетоксичность последнего связана с тем, что он практически не усваивается организмом, из которого быстро выводится. Сходным образом объясняется различие в токсичности хлоридов ртути(I) и(II): растворимый хлорид ртути(II) высоко токсичен, трудно растворимый хлорид ртути(I) практически нетоксичен.

Токсичное действие может быть обусловлено продуктами разложения вещества в организме. Например, токсичность пыли твердых фосфидов связана с образованием вследствие их гидролиза на поверхности слизистых оболочек сильного яда фосфина. Токсичность одного вещества может усиливаться в присутствии другого, как, например, токсичность некоторых соединений молибдена в присутствии солей цинка. Высокотоксичны производные двух и более элементов с выраженной способностью к образованию токсичных соединений (арсенат свинца токсичен как за счет катиона, так и за счет аниона). Токсичными могут быть примеси. К примеру, при получении водорода с использованием цинка, содержащего примеси мышьяка, следует учитывать возможность образования высокотоксичного арсина.

Разные пути проникновения в организм и разные концентрации вещества способны обусловить существенное различие в степени и даже характере вызываемого ими поражения. Азотная кислота токсична при попадании внутрь, туман (пары) этой кислоты поражает дыхательные пути, концентрированная кислота служит причиной сильных ожогов кожи; в то же время очень разбавленная кислота, если избегать попадания ее внутрь, опасна лишь при продолжительной работе с ней (на коже образуются экземы).

Приведенные примеры зависимости характера поражения и степени токсичности вещества как от химической природы последнего, так и от ряда других факторов, показывают сложность анализа вопроса о токсичности веществ. Такой анализ еще более затрудняется невозможностью четко проследить связь между свойствами и физиологическим действием веществ, например взаимосвязь между их структурой и токсичностью. Сходные по своим химическим свойствам вещества, как, например, этанол и метанол, могут производить неодинаковое действие, поэтому токсичность химических веществ трудно прогнозировать. Обычно ее устанавливают опытным путем или по принципу аналогии. При рассмотрении вопроса о токсичности используют принцип последовательного перечисления веществ с приведением конкретной информации о каждом из них.

При более системном изложении материала представляется целесообразным использовать принцип систематизации токсичных веществ по природе образующего их элемента, а сами элементы систематизировать как *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы, что отвечает принципу построения учебного курса по неорганической химии. При этом характеризуются не отдельные вещества, а группы соединений некоторого химического элемента или группы сходных по химической природе веществ.

И только при иллюстрации какого-то особо интересного момента или характеристике веществ, с которыми предстоит непосредственная работа в практикуме, дается более подробное описание их токсичности.

Наиболее компактно в таком общем обзоре можно охарактеризовать *вещества, образуемые s-элементами*. Свободные водород и гелий физиологически индифферентны, но в больших концентрациях оказывают наркотическое действие. Свойства многочисленных соединений водорода удобнее рассмотреть вместе с другими соединениями образующих их элементов, т. е. гидриды бора вместе с другими соединениями бора, гидриды серы вместе с другими соединениями серы и т. д.

Среди *соединений s-элементов I группы* малотоксичны производные натрия и калия. Ионы этих металлов содержатся в организме, и вредное действие их проявляется только в больших дозах. Напомним, однако, необходимость учитывать ожоговое действие щелочей, пыли оксидов, пероксидов, а также раздражающее действие (вплоть до образования экзем) рассолов солей. Токсичность соединений остальных элементов этой подгруппы выражена сильнее, но к числу типичных ядов они не относятся, хотя описаны случаи отравления солями лития и цезия.

Среди *соединений s-элементов II группы* имеются высокотоксичные вещества. Это соединения стронция, бария и в особенности бериллия. Уже в небольших дозах пыль металлического бериллия и его соединений (оксида, гидроксида и др.) вызывает острое отравление. В частности, бериллий вызывает «ураганный рак» — онкологическое заболевание, быстро приводящее к летальному исходу. Менее токсичны в целом соединения магния и кальция, которые, так же как натрий и калий, содержатся в заметных количествах в организме и вредное действие которых начинает проявляться при накоплении достаточно больших доз. Любопытны сведения о том, что недостаток в организме человека кальция ведет к умственной неполноценности, одновременно способствуя накоплению радиоактивного стронция-90.

Краткий обзор токсичности соединений, образуемых *p-элементами*, сделать труднее вследствие как большого разнообразия типов соединений этих элементов, так и разнообразия форм их воздействия на человека. Среди *соединений p-элементов III группы* токсичны практически все соединения бора (гидриды высокотоксичны), многие соединения галлия, индия и особенно таллия. Соединения таллия — сильные яды. Намного менее опасны производные алюминия, но при продолжительной работе с ними возможно хроническое отравление. Описаны случаи хронического отравления пылью алюминия, его оксида и гидроксида.

Сложнее выглядит картина в случае *соединений p-элементов IV группы*. Среди неорганических соединений углерода к числу сильнейших ядов относятся циан, циановодород, циановодородная кислота и цианиды, оксид углерода(II), фосген. В то же время не являются высокотоксичными циановая и родановодородная кислоты и их соли (токсичны в больших дозах), оксид углерода(IV) и ряд других соединений. Токсичен при высоких концентрациях сульфид углерода(IV). Хроническое поражение вызывает угольная пыль.

Из числа производных кремния высокотоксичны силаны, гексафторокремниевая кислота и ее соли, тетрафторид кремния (токсичность его связывают с образованием при гидролизе в организме фтороводорода и гексафторокремниевой кислоты). Труднорастворимые кремниевые кислоты и многочисленные силикаты токсичного действия не оказывают. Однако длительное вдыхание пыли диок-

сида кремния — причина такого специфического хронического заболевания, как силикоз, а асбест относят к числу канцерогенов.

Токсичны соединения германия. В токсичности соединений олова и свинца есть определенное сходство, но соединения свинца более токсичны. Особо опасны среди рассматриваемых веществ летучие металлоорганические соединения, а также пыль металлов.

Соединения р-элементов V группы включают множество самых разных по степени токсичности веществ. Из числа их в практикуме шире других используют производные азота и фосфора. Азот и оксид азота(I) не обладают выраженной токсичностью, но в больших концентрациях оказывают наркотическое действие. Остальные летучие соединения азота токсичны. Аммиак неопасен в малых дозах, при их увеличении вызывает сильное раздражение дыхательных путей и, наконец, при достаточно высоких концентрациях способен вызывать поражение нервной системы. Хроническое отравление аммиаком возможно и в случае малых концентраций. Высокотоксичны оксиды азота(II) и (IV). В действии последнего сочетаются токсичность и способность вызывать сильнейшие ожоги дыхательных путей. Токсичны гидразин, гидроксиламин, галогениды, азотная кислота, нитриты и нитраты, азотистоводородная кислота и азиды. Азотная кислота, как отмечалось выше, кроме того, вызывает ожоги.

К числу сильных ядов из соединений фосфора относят белый фосфор (красный фосфор за счет малой растворимости и плохого усвоения в организме намного менее опасен), фосфин, многочисленные металлоорганические соединения. Токсичность других соединений и их предельно допустимые дозы различны. В целом малотоксичны труднорастворимые фосфаты. Токсична, вызывает раздражающее действие и даже ожоги ортофосфорная кислота. Токсичны оксиды и галогениды фосфора, фосфиды.

Высокотоксичны мышьяк и все его соединения. Острое отравление со смертельным исходом возможно при действии даже небольших доз этих веществ. Токсичность сурьмы и ее производных ниже, чем мышьяка. Многие соединения сурьмы (оксиды, сульфиды) менее растворимы, чем соответствующие соединения мышьяка, и это существенно снижает опасность при работе с ними. В целом отмечают, что соединения сурьмы(III) менее опасны, чем сурьмы(V), но вместе с тем стибин — сильный яд.

Переходя к *соединениям р-элементов VI группы*, отметим токсичность озона. Возможно поражение дыхательных путей при длительной работе с пероксидом водорода. Его концентрированный раствор вызывает ожоги кожных покровов.

Высокотоксичны многие соединения серы. Острое отравление вызывают сероводород, персульфиды, оксид серы(VI), токсичны серная кислота, пыль серы. Правда, опасность, которую представляет серная кислота, связана прежде всего с ее ожоговым действием.

Высокотоксичны соединения селена и теллура, особо опасны среди них летучие вещества. По токсичности производные селена и теллура сопоставимы с соединениями мышьяка.

Токсично большинство *соединений р-элементов VII группы*. Прежде всего это простые вещества, особо опасен «всеокисляющий» фтор. Токсичны галогеноводороды, особенно фтороводород и плавиковая кислота, а также фториды и со-

единения, при попадании которых в организм может образоваться фтороводород. Среди галогеноводородных кислот менее опасна соляная кислота в небольших концентрациях. Концентрированная соляная кислота вызывает ожоги.

Весьма разнообразны по токсичности *соединения d-элементов*. Ионы многих из этих металлов, присутствуя в организме в мизерных количествах, играют важную роль в биологических процессах, и поэтому даже в небольших дозах способны влиять на жизнедеятельность. Описаны случаи как острого, так и хронического отравления большим числом соединений *d-элементов*. Как и для соединений других элементов, важны пути попадания этих веществ в организм. Отсюда различие в степени токсичности компактных твердых веществ, их пыли, летучих соединений и растворов.

Высокотоксичны соединения ванадия, ниобия, тантала, и менее опасны, если судить по описанным в доступной литературе случаям, соединения титана и циркония. В то же время возможно хроническое отравление пылью диоксида титана. Пары его тетрагалогенидов вызывают поражение дыхательных путей.

Соединения хрома в целом токсичны. Описаны случаи смертельного отравления хроматом и дихроматом калия, хронического отравления пылью оксида хрома(III) и дихромата аммония. Оксид хрома(VI), кроме того, вызывает изъязвление слизистых оболочек, ожоги. Токсично также большинство соединений молибдена и вольфрама.

Из числа соединений *d-элементов* VII группы наиболее важна в практикуме информация о соединениях марганца. В основном все они токсичны, в том числе перманганат калия. Опасна пыль диоксида марганца. Менее опасны комплексные соединения.

Производные железа, кобальта и никеля опасны, начиная с некоторой определенной дозы. При этом соединения железа(III) несколько менее опасны, чем железа(II). Меньшую в целом опасность представляют комплексные соединения этих элементов.

Растворы соединений меди уже в небольших концентрациях оказывают сильное раздражающее действие, а при увеличении доз могут вызывать острое отравление. Описаны также случаи хронического отравления соединениями меди, серебра, золота.

Токсичны соединения цинка, высокотоксично большинство соединений кадмия и ртути. Последняя заслуживает особого внимания из-за использования в химической лаборатории не только ее соединений, но и металлической ртути (ртутные насосы, ртутные затворы и др.). Неприятная особенность ртути — ее кумулятивное свойство, т. е. способность накапливаться в организме, а также отсутствие у паров ртути цвета и запаха, что затрудняет контроль за их наличием в лаборатории. Подобно ртути кумулятивными ядами являются и другие тяжелые металлы — висмут, свинец, кадмий.

Высокотоксичны *соединения f-элементов*, например урана, нептуния, плутония.

При рассмотрении вопроса о токсичности следует учитывать также возможность ее усиления у одних веществ в присутствии других и суммарное токсическое действие на организм двух малотоксичных веществ за счет нарушения метаболического равновесия организма или образования продуктов химической реакции. Например, изменение баланса между содержанием меди и цинка в организме мо-

жет служить одним из факторов развития заболеваний сердца. Увеличение концентрации алюминия в организме приводит в ряде случаев к фосфатному истощению за счет образования нерастворимого фосфата алюминия.

Таким образом, большинство неорганических веществ в той или иной мере оказывает вредное воздействие на человека. И в целом практически невозможно прогнозировать характер и меру такого воздействия. Однако уверенно можно перечислить ряд химических элементов, образующих особо токсичные соединения. Из числа сравнительно распространенных элементов — это галогены, селен, теллур, ртуть, кадмий, висмут, сурьма, свинец, таллий, бериллий.

Вещества, вызывающие ожоги

Вызывать химические ожоги могут многие из неорганических веществ. При этом следует учитывать возможность ожогов кожи, слизистых оболочек глаз, полости рта, пищевода. Следовательно, опасность представляет не только попадание больших количеств веществ, вызывающих ожоги, на кожу, например, при переливании и отмеривании жидкости или в случае, когда разбиваются склянки с такими жидкостями, но и попадание небольших количеств их в глаза, полость рта, вдыхание паров и пыли. Кроме того, следует иметь в виду возможность поражения даже сильно разбавленными растворами веществ, способных вызывать ожоги, при длительной работе с ними. В таких случаях на коже могут появиться изъязвления, экземы. Сходное воздействие могут оказывать и вещества, явно не вызывающие ожогов, например рассолы солей, в том числе поваренной соли.

Сильнейшие ожоги вызывают твердые щелочи и их концентрированные растворы, концентрированные минеральные кислоты (азотная, серная, плавиковая, несколько в меньшей мере соляная, фосфорная), жидкий бром, концентрированный раствор пероксида водорода, щелочные металлы, их оксиды и пероксиды, оксиды серы и хрома(VI). Особенно опасны ожоги глаз. Для серьезного поражения зрения может оказаться достаточным попадание в глаз одной-двух капель жидкости или крупинцы одного из упомянутых веществ. Степень поражения этими веществами неодинакова. Особенно сильные и долго не заживающие ожоги вызывают бром и плавиковая кислота. Их действие проявляется настолько быстро, что человек часто не успевает смыть эти вещества с поверхности кожи до ее изъязвления. Из-за возможности ожогов дыхательных путей очень опасны в обращении все перечисленные вещества в виде пыли, паров, аэрозолей. Сильнейшие ожоги дыхательных путей вызывает оксид азота(IV).

Особое внимание среди перечисленных выше веществ — из-за частого использования в химической лаборатории — следует уделить концентрированной серной кислоте, являющейся составной частью «хромовой смеси». Ожоговое действие последней может усугубляться возможным присутствием в ней оксида хрома(VI). Возможны также комбинированные ожоги за счет наложения химического и термического ожогов. Самый известный пример здесь — ожог горящим фосфором.

Огнеопасные (пожароопасные) вещества и смеси

Огнеопасны вещества, различные по своим химическим свойствам. К ним относятся вещества, способные гореть на воздухе или в смеси с другими окислителями, а также поддерживать горение; выделять горючие продукты при хранении, нагревании или взаимодействии с другими соединениями; вступать в реакции

с высоким экзотермическим эффектом, когда выделение большого количества тепла может вызвать воспламенение горючих веществ или смесей. При высоких скорости и экзотермичности (в реакционной смеси в этом случае развивается высокая температура) реакция горения может переходить во взрыв. Наиболее реальны такие переходы в газовых и газопылевых смесях окислителей и восстановителей с высокой гомогенностью, где подъем температуры хотя бы в части системы, вследствие интенсивно протекающей реакции горения, ведет к расширению нагретых газов, которые и приводят в движение всю массу газов. Вследствие этого огнеопасные вещества и смеси нередко и взрывоопасны.

Помимо природы веществ, определяющей их потенциальную способность к реакциям горения, реальная возможность возникновения и протекания этого процесса зависит от ряда условий: концентрации реагентов, дисперсности, температуры и возможности отвода тепла, в случае смесей — также от их гомогенности и соотношения в них реагентов. Только учитывая все факторы, можно реально судить о мере опасности, которую представляет данное вещество или смесь.

Один из наиболее существенных факторов — температура, при которой может начаться процесс горения. Оценку огнеопасности вещества или смеси принято давать с учетом температуры их воспламенения, т. е. температуры, до которой нужно нагреть вещество или смесь, чтобы стал возможным процесс горения. Чем ниже этот показатель, тем выше опасность. Процесс горения может возникать самопроизвольно (самовоспламенение) или при внешнем инициировании (воспламенение). В последнем случае важно наличие источников инициирования, роль которых могут играть открытое пламя, электрическая искра и нагретые предметы.

С учетом того, что процесс горения — это идущая с большой скоростью и высоким экзотермическим эффектом окислительно-восстановительная реакция, все огнеопасные вещества можно разделять на группы. Одну из них составляют вещества, интенсивно окисляющиеся при комнатной температуре или умеренном нагреве. Среди неорганических веществ самовоспламеняются на воздухе без внешнего подогрева такие активные металлы, как рубидий и цезий, из неметаллов — белый фосфор. В высоко дисперсном состоянии воспламеняются металлы средней активности (пирофорные железо, кобальт, никель и др.), угольная пыль и др. Самовоспламеняются на воздухе газообразные силаны, гидриды бора. Еще больше веществ интенсивно сгорает при поджигании. Среди них, из-за высокой экзотермичности процесса горения, прежде всего следует назвать магний, алюминий, красный фосфор. Их горение сопровождается разбрызгиванием раскаленных частиц, которые сами могут послужить источником воспламенения горючих веществ. С высоким экзотермическим эффектом сгорают на воздухе водород, сероводород, метан, оксид углерода(II) и др.

Другая группа пожароопасных веществ может быть представлена сильными окислителями, способными интенсивно поддерживать процесс горения. Прежде всего — это вещества в газообразном состоянии — фтор, хлор, озон, кислород, оксид азота(IV), а также жидкий бром, концентрированный пероксид водорода, азотная и хлорная кислоты, твердые хлораты, перхлораты, нитраты, перманганаты, пероксиды, надпероксиды и озониды щелочных металлов, оксид хрома(VI). Важной характеристикой окислителя является его концентрация. Так, устойчивые при обычной температуре в атмосфере воздуха и кислорода бумага и ткани, буду-

чи смоченными жидким кислородом, самовоспламеняются; в струе кислорода, вытекающего под давлением из поврежденного баллона, воспламеняется масло.

Пожароопасность еще одной группы неорганических веществ обусловлена их способностью взаимодействовать с другими веществами с выделением горючих продуктов. Примером могут служить карбиды кальция и алюминия (при взаимодействии с водой выделяются горючие углеводороды), металлы (при взаимодействии с кислотами выделяется горючий водород). Горючее вещество может воспламеняться в контакте с очень сильными окислителями из-за развивающейся вследствие протекания реакции высокой температуры. Так, при контакте этилового спирта и оксида хрома(VI) воспламеняется спирт. При оценке пожароопасности уже отмечалась роль дисперсности горючего вещества. Особенно опасны в этом отношении газовые и газопылевые смеси, в которых наиболее высоки дисперсность реагентов и гомогенность смесей. Легко воспламеняются при поджигании смеси с воздухом (еще легче с кислородом) таких веществ, как водород, метан, оксид углерода(II), аммиак. В некоторых случаях температура воспламенения газовых смесей невысока и может достигаться на поверхности электрической лампы или под действием искры включаемого рубильника.

В разных условиях процессы горения одних и тех же веществ могут протекать с разной скоростью. Например, горение на воздухе куска угля и водорода в открытой трубке протекает спокойно. При поджигании же смесей угольной пыли с воздухом и водорода с воздухом горение может быстро переходить во взрыв из-за высокой скорости реакции и ее быстрого распространения по всему объему.

Взрывоопасные вещества и смеси

Следует специально отметить, что речь пойдет не о собственно взрывчатых веществах и смесях, находящихся в качестве таковых практическое применение, а о веществах и смесях взрывоопасных.

В основе взрыва лежат физические и химические процессы, в результате которых происходит образование и быстрое расширение достаточно больших объемов газов. Расширяясь, газы производят работу взрыва, обеспечивая резкое повышение давления. При этом имеют значение количество выделяющихся газов, скорость их образования, развивающаяся в ходе процесса или поддерживаемая извне температура. Физические процессы, обуславливающие взрыв, — это процессы быстрого испарения жидкости или возгонки твердого вещества, а также расширения газов при перепаде давлений от высокого к более низкому. В этом плане в химической лаборатории опасны работы со сжиженными и сжатыми газами, вакуумом, высоким давлением.

Химические процессы могут сопровождаться взрывом, если они протекают с выделением большого количества газообразных продуктов, идут с высокой скоростью, высокоэкзотермичны, способны к быстрому самораспространению по всему объему. Такие свойства проявляют как отдельно взятые вещества (взрывчатые), так и смеси веществ (взрывчатые смеси).

Процессы, которые в принципе могут сопровождаться взрывом, по характеру и условиям протекания можно разделить на две группы. Первую из них составляют процессы, сопровождающиеся взрывом лишь в некоторых экстремальных условиях, обеспечивающих высокую скорость реакции, выделение большого объема газов и их быстрое расширение. Такие условия создаются, например, если

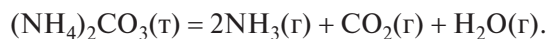
большое количество вещества, способного к термическому разложению с выделением газообразных продуктов, поместить в заранее нагретую до высокой температуры печь. Подобные взрывные процессы могут инициироваться и при сильном механическом воздействии — ударе, растирании. Однако в других условиях — при медленном нагреве до сравнительно невысоких температур, при использовании небольших количеств веществ — процессы превращения протекают без взрыва, и к числу типично взрывчатых эти вещества и смеси не относятся. Примером таких соединений могут служить оксалаты серебра(I) и ртути(II). Они устойчивы при обычных условиях и медленном нагреве до сравнительно невысокой температуры, но разлагаются со взрывом при внесении их в заранее сильно нагретую печь или же при сильном растирании. Поскольку наиболее характерными особенностями рассматриваемых процессов являются их экзотермичность и образование в ходе химической реакции газообразных продуктов, объяснить различие во взрывоопасности однотипных реакций термического разложения можно, сопоставляя тепловой эффект реакций (табл. 7).

Таблица 7

Тепловой эффект реакций и их потенциальная опасность

Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Опасность
$\text{ZnC}_2\text{O}_4 = \text{Zn} + 2\text{CO}_2$	+205	Невзрывоопасен
$\text{PbC}_2\text{O}_4 = \text{Pb} + 2\text{CO}_2$	+70	Невзрывоопасен
$\text{CuC}_2\text{O}_4 = \text{Cu} + 2\text{CO}_2$	–25	Взрывоопасность сомнительна
$\text{HgC}_2\text{O}_4 = \text{Hg} + 2\text{CO}_2$	–72	Взрывчат при нагревании, растирании
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$	–122	Взрывчат при нагревании, растирании

Следует также отметить вещества и смеси, химическое превращение которых может сопровождаться взрывом только при очень быстром и сильном нагреве, в условиях же их медленного нагрева, при растирании или ударе взрыв не происходит. В этом случае реакции могут быть и эндотермичными. Примером соединений такого типа служит карбонат аммония, который разлагается с выделением большого количества газообразных продуктов



При обычных условиях на воздухе вещество это невзрывоопасно: реакция эндотермична, скорость ее мала, выделяющиеся газы отводятся. Однако при быстром нагреве разложение карбоната аммония может привести к сильному выбросу вещества в ходе реакции. Опасность выброса имеется при быстром нагреве и других карбонатов. В то же время при растирании эти вещества неопасны. Как упоминалось, такие вещества и смеси к числу типично взрывчатых не относятся. Но химик, работающий с такими веществами, должен обязательно иметь в виду возможность взрыва или выброса в некоторой определенной ситуации.

Вторую группу химических процессов, способных протекать со взрывом, составляют реакции превращения собственно взрывчатых веществ и смесей. Эти процессы легко инициируются уже при слабых сотрясении, ударе, растирании, нагреве. Их значительно труднее предотвратить. Здесь менее существенна роль количества вещества. Характерные особенности этих процессов — высокая экзотермичность,

образование больших объемов газов, высокая скорость. При их протекании идет быстрое накопление газов, расширение которых создает сильную ударную волну.

Взрывную реакцию может инициировать не только постоянный нагрев, но и искра, электрический разряд, нагретое тело. Роль внешнего воздействия при этом сводится к созданию очага разогрева, из которого затем начинается самораспространяющаяся реакция. Интересно отметить, что роль механического воздействия может оказаться более существенной, чем роль нагрева. Известны случаи, когда для взрывного протекания реакции необходим нагрев на несколько сотен градусов, в то время как для осуществления этой реакции при комнатной температуре достаточно слабого механического воздействия. Так, для взрывного разложения азидов свинца требуется нагрев до $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при комнатной температуре взрыв происходит от слабого удара или трения. Иодид азота взрывается при легком встряхивании, оксид хлора(VII) — при ударе. Высокая чувствительность веществ и смесей к внешнему механическому воздействию может быть проиллюстрирована на примере их поведения при растирании в ступке, когда возможность взрыва зависит от силы воздействия на пестик, шероховатости стенок ступки.

Среди факторов, способных определять возможность взрыва, следует отметить также степень влажности препаратов, их дисперсность, количество. Устойчивый при комнатной температуре во влажном состоянии иодид азота после высушивания взрывается при легком сотрясении. Хлорная кислота взрывоопасна в чистом состоянии и в растворах выше некоторой определенной концентрации. Достаточно разбавленные растворы ее при комнатной температуре устойчивы, и работа с ними практически безопасна.

Различным может быть поведение компактного препарата, высокодисперсного порошка и тонкой пыли одного и того же вещества. Как уже отмечалось, подожженный на воздухе кусок угля горит спокойно, в то время как угольная пыль в смеси с воздухом взрывоопасна. Компактное железо горит в атмосфере кислорода лишь при температуре в несколько сотен градусов, пирофорное железо на воздухе самовоспламеняется при комнатной температуре, и эта реакция может сопровождаться взрывом. В смеси с воздухом взрывоопасны и другие металлы в пирофорном состоянии.

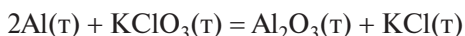
По-разному ведут себя газы при нормальном и высоком давлении. Вытекающий под давлением из баллона водород самовоспламеняется на воздухе, а в струе вытекающего под давлением кислорода самовоспламеняются такие устойчивые в обычных условиях вещества, как вата, бумага, ткани. И в том и другом случае реакции воспламенения могут сопровождаться взрывом.

В качестве типичных примеров взрывоопасных веществ можно привести термодинамически неустойчивые азотистоводородную кислоту и пероксид водорода. Реакции их разложения имеют все характерные особенности процессов, склонных протекать со взрывом. Действительно, оба эти вещества и их концентрированные растворы взрывчатые. Взрывчатые также азиды тяжелых металлов, многие безводные перхлораты, ацетилениды серебра(I), меди(I) и ртути(II), хлорид и иодид азота, хлорная кислота, оксиды хлора(IV) и (VII). Сильно взрывчат и способен к самопроизвольному взрыву хлорат аммония. Взрывается даже под слоем воды при легком прикосновении азид ртути(II).

Способен к взрывному разложению нитрат аммония, однако разложение его возможно только при сильном нагреве, так как экзотермичность реакции невелика, чувствительность вещества к детонации мала.

Взрывчатость смесей химических веществ обусловлена, как правило, протеканием окислительно-восстановительных реакций. Среди твердых неорганических веществ, склонных к образованию взрывчатых смесей, в первую очередь следует назвать из восстановителей — дисперсные серу, уголь, фосфор, металлы; из сильных окислителей — хлораты, перхлораты, броматы, хроматы и дихроматы, нитраты, перманганаты. Могут взрываться уже при слабом внешнем воздействии (растирании, легком ударе) смеси порошкообразных серы, угля, фосфора, магния, алюминия (восстановители) с такими сильными окислителями, как хлорат, перхлорат и перманганат калия.

Взрывчатыми могут быть смеси веществ, взаимодействующих с сильным экзотермическим эффектом и без выделения газов. Работа взрыва в этом случае может осуществляться за счет перехода в газообразное состояние твердых продуктов реакции вследствие сильного подъема температуры. Так, например, взрыв при протекании реакции



связан с переходом хлорида калия в газообразное состояние при развивающейся в ходе процесса температуре ($\sim 4000^\circ\text{C}$). В других случаях сильная взрывная волна способна возникать из-за расширения прилегающего слоя воздуха вследствие разогрева.

Взрывчатые смеси могут быть образованы из жидких и газообразных веществ. Как упоминалось, в контакте с жидким кислородом со взрывом могут окисляться масла. Возможно взрывное окисление органических веществ (спиртов, эфиров и др.) при их смешивании с хлорной, концентрированной азотной кислотами, хромовой смесью.

Высокой опасностью отличаются газовые смеси водорода, метана, сероводорода, оксида углерода(II), аммиака (восстановители) с воздухом, кислородом, озоном, фтором, хлором (окислители) и смеси взвешенных частиц (например, пыли угля, серы) с газами-окислителями. Большинство окислительно-восстановительных реакций в газовой фазе протекают по цепному механизму. Даже если первоначально такие реакции идут медленно, их самоускорение достигается как за счет разветвления цепей, если это характерно для данной реакции, так и за счет быстрого подъема температуры — саморазогрева газовой смеси. В связи с этим начавшаяся в такой газовой смеси реакция горения (при подходящем составе) почти мгновенно распространяется по всему объему и ведет к взрыву. Сам факт образования подобной смеси, особенно в условиях, когда она может воспламениться, представляет определенную угрозу.

Один из важнейших показателей при оценке реальной взрывоопасности газовых смесей — соотношение в них реагентов. Оно индивидуально для каждой смеси. Например, пределы взрывоопасности смеси водорода с воздухом и кислородом различаются весьма существенно: 4–75 мол. % для смеси с воздухом и 4–94 мол. % для смеси с кислородом. Поскольку возможность взрывного протекания химического процесса в существенной мере зависит от скорости самораспространения начавшейся реакции, наличие инертных добавок способно предотвратить взрыв.

Большое значение инертные добавки имеют для газовых смесей, в которых протекают цепные процессы, так как при наличии примесей повышается число тройных соударений, ведущих к обрыву цепей.

Как особый случай среди взрывоопасных реакций следует отметить автокаталитические процессы, скорость которых может нарастать по мере накопления продукта, играющего роль катализатора, что в итоге способно привести к выбросу вещества или к взрыву. Простейшим примером подобных самоускоряющихся реакций служит реакция взаимодействия железа с достаточно концентрированной азотной кислотой. Если не отводится выделяющийся оксид азота(IV), скорость первоначально очень медленного процесса резко увеличивается, после чего возможен сильный выброс вещества или взрыв, когда реакция идет в закрытом сосуде.

Помимо окислительно-восстановительных реакций к взрыву могут привести и быстро протекающие процессы гидролиза, если они сопровождаются образованием больших объемов газообразных продуктов. Со взрывом может протекать, например, гидролиз жидких хлоридов титана(IV) и кремния, твердого безводного хлорида алюминия.

Потенциальная возможность взрыва определяется количеством выделяющегося газа и возможностью перехода в газообразное состояние жидких и твердых продуктов, величиной теплового эффекта реакции и развивающейся при этом температуры, возможностью внешнего инициирования, отвода газов (реакция в открытом или закрытом сосуде) и условиями теплообмена. Взрыв может быть трудновоспроизводим, как, например, взрывной процесс окисления на воздухе высокодисперсного никеля, получаемого на носителе при восстановлении в растворе под действием гидразина. В некоторых случаях взрыв следует сразу же после отделения маточного раствора без высушивания полученного образца. Надежный прогноз реальной опасности взрыва требует учета особенностей состояния вещества — размера кристаллов, наличия на их поверхности защитной пленки, степени влажности и др. — всего комплекса факторов, которые могут способствовать взрывному протеканию химической реакции.

Из-за трудности оценки реализации взрыва все потенциально взрывоопасные вещества и смеси требуют особой осторожности при обращении с ними. Даже если они устойчивы при данной температуре, т. е. взрыв не может протекать как самопроизвольный процесс, следует иметь в виду, что этот процесс может начаться при внешнем механическом воздействии — измельчении, растирании и т. д. Работа с наиболее опасными веществами и смесями (азотистоводородная кислота, азиды, сжиженный кислород, смеси фосфора и хлората калия, водорода и хлора) в учебной химической лаборатории запрещена. В других случаях предусмотрены меры особой предосторожности. Наиболее универсальные из них — использование сильно разбавленных растворов, малых количеств веществ, работа только со специальной защитой и в присутствии преподавателя, предварительная проба смесей на взрывчатость.

При работе в химической лаборатории важно соблюдение принципа «не готовить взрывчатое вещество или смесь случайно». Описаны случаи сильных взрывов вследствие случайного образования взрывчатого нитрида серебра при длительном хранении аммиачных растворов соединений серебра. Сильный взрыв возможен при попадании концентрированной серной кислоты на твердый перманганат калия, когда при попытке получить хлор перепутаны соляная и серная

кислоты. Можно привести достаточно большой перечень веществ, несовместимых друг с другом, когда отдельно взятые вещества неопасны или значительно менее опасны, чем в смеси: аммиак и иод, хлорная кислота и бумага (спирты, масла), концентрированная азотная кислота и металлы и др.

Любая работа, в которой используются или образуются потенциально опасные вещества и смеси или выполняются потенциально опасные операции (растирание вещества, его быстрый нагрев), требует со стороны экспериментатора повышенной осторожности.

Экологически опасные вещества

Экологическую опасность создают вещества, попадающие в атмосферу, почву и воду в больших количествах. Из числа неорганических веществ — это оксиды углерода(II) и (IV), азота(II) и (IV) и серы(IV), угольная пыль, соединения свинца, ртути, кадмия и других металлов, фторхлоруглероды, нитраты.

Основным источником поступления в атмосферу оксидов углерода, серы и азота, а также угольной пыли и твердых частиц соединений металлов являются промышленные газовые выбросы. Количества выбрасываемых продуктов при этом могут быть колоссальными. Например, ежегодный выброс сернистого газа в мире измеряется сотнями миллионов тонн. Серьезным поставщиком в атмосферу оксидов углерода и азота служит также автотранспорт.

Помимо загрязнения атмосферы оксиды азота и серы несут ответственность за выпадение кислотных дождей. Под действием кислотных дождей из твердых пород вымываются соединения алюминия, цинка, марганца и других металлов. Все они накапливаются в природных водах, затем растениях, телах животных и, наконец, в организме человека, оказывая на него вредное воздействие, причем концентрация опасных веществ возрастает при движении по пищевой цепочке. Оксиды азота, кроме того, участвуют в образовании смога. Оксид углерода(IV), не являющийся собственно токсичным веществом, тем не менее экологически потенциально опасен, так как способствует усилению «парникового» эффекта.

Соединения свинца попадают в окружающую среду в основном с выбросами автотранспорта (алкильные соединения свинца как добавки содержатся в бензине), других тяжелых металлов — как с промышленными стоками, так и с промышленными газовыми выбросами. О количестве последних можно судить хотя бы по тому, что первое промышленное получение свинца основывалось на улавливании и переработке дымовой пыли при обработке молибденовых руд. Суммарное количество накопленных металлов в окружающей человека среде столь велико, что сейчас говорят уже о «металлическом прессе» на природу.

Серьезную опасность создает использование больших количеств минеральных удобрений, прежде всего нитратов, способных накапливаться в почве и сельскохозяйственной продукции и вместе с ней попадать в организм человека. Сами нитраты не отличаются высокой токсичностью, но в организме человека идет их превращение в более токсичные нитриты, которые участвуют в образовании канцерогенов — нитрозаминов. Наряду с загрязнением почв избыток минеральных удобрений вследствие смыва с полей дождевыми водами ведет к загрязнению водоемов. Все более опасными становятся бытовые отходы и стоки, содержащие самые разные вредные вещества, нередко в значительных количествах.

В такой острой экологической обстановке необходимо ставить вопрос о недопустимости вредных выбросов не только в больших количествах (заводы, транспорт, рудодобывающая промышленность, электростанции), но, учитывая возможный суммарный эффект, и в сравнительно малых, в частности в выбросах химических лабораторий.

3.7. УТИЛИЗАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТХОДОВ В УЧЕБНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

В химической промышленности все большее внимание уделяется внедрению безотходных и «чистых» технологий. При этом под чистой технологией понимается метод производства продукции при наиболее рациональном использовании сырья и энергии, который позволяет одновременно снизить объем выбрасываемых в окружающую среду загрязняющих веществ и количество отходов, получаемых при производстве и эксплуатации изготовленных продуктов. В промышленности применяют физические, химические и биологические методы очистки отходов. К *физическим методам* относят: фильтрацию, осаждение в специальных отстойниках, промывание, пыле- и газоулавливание и др. *Химические методы* очистки отходов связаны с их переводом в нерастворимое или малорастворимое состояние нейтрализацией, окислением или восстановлением. При *биологической очистке* сточных вод их после отстаивания направляют в специальную камеру, где через воду пропускают воздух, что приводит к быстрому росту бактерий, которые питаются органическими примесями в воде. Бактерии образуют массу, называемую активным илом, оседающим в отстойниках. Степень очистки сточных вод биохимическим способом достигает 90 %.

Утилизация отходов в промышленных масштабах и в химической лаборатории основана на разных принципах. Например, для связывания оксидов азота в промышленных выбросах применяют их селективное каталитическое разложение, в учебной химической лаборатории — химическое связывание.

Общий принцип утилизации токсичных веществ в лаборатории — перевод в менее токсичные соединения, разбавление до безопасной концентрации, захоронение в твердом виде и др. Естественно, что в каждом конкретном случае утилизация отходов проводится с учетом свойств данного вещества. Однако следует считать необходимым соблюдение общего правила — по мере возможности все вредные отходы работы должны подвергаться утилизации.

При утилизации *отходов металлов* обрезки лития малыми порциями вносят в большое количество воды или в сухой бутанол (очки, перчатки, тяга!). Для утилизации отходов натрия используют этиловый или изопропиловый спирт, калия — смесь петролейного эфира и изопропилового спирта. Тонкий порошок и стружки магния небольшими порциями вносят в воду и постепенно при перемешивании обрабатывают 5 % соляной кислотой, после выдержки в течение 24 ч при комнатной температуре раствор сливают с большим количеством воды в лабораторные сточные воды.

Для утилизации *неиспользованных газов* их пропускают через раствор или слой твердого вещества, способного их связывать. Для хлора, хлороводорода, оксида

серы(IV) это может быть раствор щелочи, для аммиака — соляная кислота, для сероводорода — раствор соли тяжелого металла и т. д.

Для удаления небольших количеств пролитых растворов сильных кислот и щелочей используют нейтрализующий агент или адсорбент. *Кислые растворы*, которые не содержат тяжелых металлов или других опасных веществ, можно нейтрализовать содой, гидроксидом натрия или гидроксидом калия и вылить. В качестве адсорбента для кислот можно использовать смесь карбоната натрия, глины и песка, взятых в массовом соотношении 1 : 1 : 1. После адсорбции жидкости смесь помещают в пластиковом пакете под тягу, где ее вносят в посуду с холодной водой и выдерживают 24 ч. После 24 ч выдержки проверяют pH раствора, если необходимо, нейтрализуют его карбонатом натрия. Жидкость сливают с большим количеством воды, твердый осадок выбрасывают с обычным мусором. Карбонат натрия может быть заменен карбонатом кальция как в смеси, так и при нейтрализации водных растворов.

Щелочные растворы, которые не содержат тяжелых металлов или других опасных веществ, можно нейтрализовать разбавленной соляной кислотой и вылить в лабораторные сточные воды. Неиспользованные сильные кислоты и щелочи разбавляют перед тем как сливать в сборник.

Растворы сильных окислителей (перманганат калия, хлорат, бромат и иодат натрия, персульфат натрия, гипохлорит кальция и др.) обрабатывают 10 % раствором гидросульфита натрия, затем раствор нейтрализуют добавлением твердого карбоната натрия и выливают в лабораторные сточные воды. Токсичные манганаты за счет их восстановления в щелочной среде переводят в труднорастворимый оксид марганца(IV). Для утилизации растворов *дихромата калия* используют тиосульфат натрия, при этом образуется нерастворимый оксид хрома(III). Эффективность процесса зависит от pH раствора, поэтому раствор дихромата нейтрализуют карбонатом натрия. Цвет раствора при этом меняется от оранжевого до зеленого. Затем постепенно добавляют 3М раствор серной кислоты, пока раствор опять не станет оранжевым. К полученному раствору добавляют тиосульфат натрия.

Общий метод утилизации *растворов солей свинца(II), кадмия(II) и сурьмы(III)* заключается в переводе их в труднорастворимые сульфиды или силикаты. Для образования сульфидов используют газообразный сероводород, сульфид натрия или тиацетамид, которые сами являются достаточно вредными веществами, поэтому получение нерастворимых силикатов металлов более предпочтительно.

Следует отметить, что часто отходы или побочные продукты одного химического процесса могут использоваться как сырье для получения других веществ, поэтому в учебных химических лабораториях возможна и регенерация отходов синтеза. Так, например, для регенерации *иодных остатков* раствор, содержащий иод, подкисляют соляной кислотой, добавляют порошкообразную медь и перемешивают два часа. Раствор сливают с осадка. Осадок обрабатывают избытком 15 % раствора гидроксида натрия при нагревании, подкисляют концентрированной азотной кислотой, добавляют нитрит натрия. Выделившийся иод отфильтровывают, высушивают и очищают возгонкой.

Растворы и отходы, содержащие *ионы серебра(I)*, переводят либо в нитрат серебра(I), либо в металлическое серебро.

Глава 4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Методы неорганического синтеза можно систематизировать, используя разные подходы: по классам синтезируемых соединений (синтез оксидов, гидроксидов, гидридов и т. д.), типам химических реакций, применяемых в синтезе (хлорирование, гидролиз, термолиз и др.), агрегатному состоянию реагентов (синтез в газовой, твердой, жидкой фазе), характеру используемой аппаратуры (синтез в вакууме, низкотемпературный синтез и т. д.), количеству используемых реагентов (макро-, полумикро-, микросинтез). Однако ни одна из этих классификаций не охватывает все разнообразие методов. Например, оксиды металлов чаще всего получают при высокой температуре, а комплексные соединения — в водном растворе. В то же время эти соединения можно получить и при других условиях. Для получения оксидов металлов можно использовать реакции химического или электро-химического окисления металлов в водном или неводном растворе, окисления их низших оксидов при комнатной температуре и др. При этом синтез можно вести на воздухе и в вакууме, получать вещество в микро- или макроколичестве.

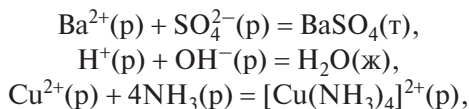
4.1. РЕАКЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

4.1.1. Общие особенности реакций в водном растворе и факторы, осложняющие их

Для получения веществ в водном растворе могут быть использованы реакции разного типа: окислительно-восстановительные, в том числе протекающие при электролизе; обмена; соединения (комплексобразования). При этом следует учитывать, что во многих случаях в этих реакциях в качестве полноправного реагента участвует растворитель — вода.

Растворенное состояние обеспечивает равномерное распределение вещества по всему объему раствора, высокую степень его диспергирования и высокую скорость диффузии реагентов, а следовательно, и возможность протекания реакции с большой скоростью. Кинетическая незаторможенность многих реакций в вод-

ном растворе, например реакций обмена и комплексообразования с участием растворенных в воде реагентов:

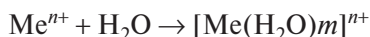


вообще составляет одну из их характерных особенностей. Скорость таких реакций мало зависит от температуры. Они протекают в растворе со сравнительно большой скоростью уже при комнатной температуре. Однако скорость ряда окислительно-восстановительных реакций и реакций с участием труднорастворимых веществ зависит от температуры более существенно, и при комнатной температуре такие реакции идут медленно.

Протекание в водном растворе реакций, используемых для синтеза определенных веществ, может осложняться из-за процессов гидролиза, образования аквакомплексов, окисления и восстановления водой, коллоидообразования.

Так, вследствие сильной гидролизуемости реагентов в водном растворе затруднено или даже невозможно получение ряда средних солей. Протекающий в этих случаях гидролиз ведет к образованию примесей труднорастворимых основных солей, а нередко вообще к образованию основных солей или даже гидроксидов металлов, как при попытке получения карбонатов ряда многовалентных металлов.

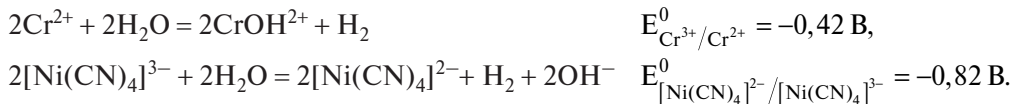
Вследствие образования прочных аквакомплексов



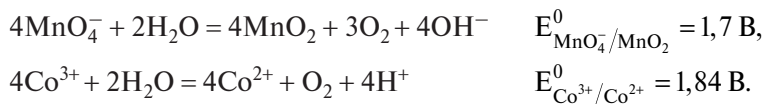
в водном растворе невозможен синтез большого числа безводных солей, таких как NiCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 и др.

Осложнения возможны также из-за способности воды проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

В нейтральном растворе ($\text{pH} = 7$) вода способна окислять растворенные в ней вещества с $E_{\text{Ox/Red}} < -0,41 \text{ В}$ и сама окисляться растворенными в ней веществами с $E_{\text{Ox/Red}} > 0,82 \text{ В}$. Так, вода может окислять наиболее активные металлы, соединения $\text{Cr}(\text{II})$, $\text{V}(\text{II})$ и др.:



И наоборот, вода окисляется под действием сильных окислителей, таких как KMnO_4 и $\text{Co}(\text{SO}_4)_3$:



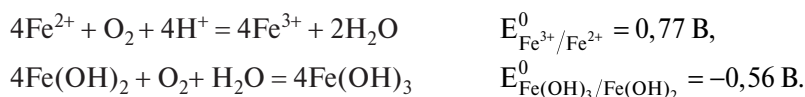
Однако следует иметь в виду, что различие в редокс-потенциалах систем определяет лишь термодинамическую возможность протекания реакции. Окислительно-восстановительные реакции с участием воды характеризуются разными скоростями. Продукты взаимодействия H_2O и KMnO_4 обнаруживаются только после

достаточно длительного хранения раствора (процесс ускоряется при нагревании, на свету, катализируется образующимся MnO_2). Значительно выше скорость реакций взаимодействия с водой солей Cr(II) и V(II) . Водные растворы этих солей могут храниться лишь в течение короткого времени.

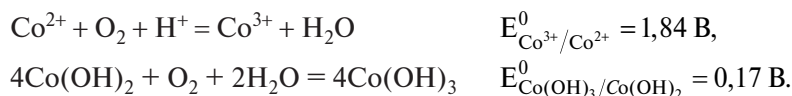
Если синтез в водном растворе ведется на воздухе, осложнения могут возникнуть вследствие окисления реагентов кислородом воздуха или их взаимодействия с CO_2 воздуха.

Кислород обладает достаточно сильной окисляющей способностью: он окисляет растворенные в воде соединения Fe(II) , Cr(II) , V(II, III) , Mn(II) .

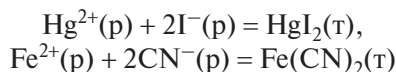
Способность многих веществ к окислению кислородом воздуха существенно зависит от среды раствора. Соли Fe(II) сравнительно устойчивы на воздухе в кислом растворе, но при подщелачивании такого раствора окисление кислородом воздуха идет почти мгновенно:



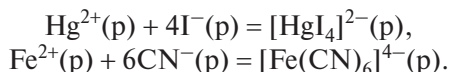
В щелочном растворе в ряде случаев могут окисляться и те вещества, которые в кислом растворе устойчивы к действию кислорода:



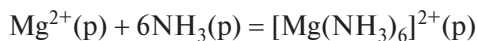
Протекание реакций в растворе может осложняться также процессом комплексообразования, который приводит к неполному осаждению продукта синтеза или к тому, что этот продукт вообще не образуется. Например, количественное протекание реакций



возможно лишь при строгом соблюдении стехиометрического соотношения количества реагентов. При избытке ионов I^- и CN^- в растворе могут идти реакции комплексообразования:



Возможность таких процессов в водном растворе зависит прежде всего от устойчивости координационных ионов. Она велика в приведенных случаях ($K_{\text{нест}}$ ионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$ и $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ равны соответственно $1,5 \cdot 10^{-30}$ и $1 \cdot 10^{-24}$). В то же время реакция



не идет ($K_{\text{нест}}$ иона $[\text{Mg(NH}_3)_6]^{2+}$ равна $2 \cdot 10^3$).

И наконец, количественное выделение продукта синтеза из раствора может быть затруднено процессом образования коллоидов. Среди неорганических соединений склонность к образованию коллоидных растворов наиболее сильно вы-

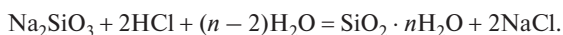
ражена у труднорастворимых гидроксидов многовалентных металлов — алюминия, железа, хрома(III) и др. Содержащиеся в коллоидном растворе частицы (размером 1–100 нм) способны проходить через поры фильтра и не переводятся в осадок при центрифугировании, поэтому их образование в ходе синтеза может привести к существенным потерям получаемого продукта. Коллоидные растворы могут образовывать самые разные по своей химической природе вещества.

Коллоидные растворы устойчивы, если дисперсные частицы в них при столкновении не слипаются (не коагулируют). В случае же слипания частицы, достигнув определенной величины, не могут удерживаться в растворе и выпадают в осадок. Устойчивость коллоидным частицам придает наличие на их поверхности одноименного заряда, возникающего из-за способности частиц адсорбировать из раствора ионы определенного знака (для коллоидных частиц гидроксида железа это ионы Fe^{3+}).

Для перевода коллоидных частиц в осадок должны быть приняты меры, способствующие снижению заряда на поверхности коллоидных частиц, т. е. снижению адсорбции на них ионов. В качестве таких мер можно рекомендовать невысокие концентрации реагентов в растворе, повышение температуры раствора и добавление к нему электролита (чаще всего солей аммония). Подбор электролита в каждом конкретном случае следует вести с учетом химической природы коллоидных частиц. Обычно легче идет адсорбция на поверхности тех ионов, которые образуют с ранее адсорбированными ионами труднорастворимые осадки. Так, для коагуляции коллоидного раствора гидроксида железа(III), на поверхности частиц которого адсорбированы ионы Fe^{3+} , более эффективно добавление ионов OH^- , чем ионов Cl^- .

Образование коллоидов может идти не только в процессе осаждения вещества в растворе, но и при его промывке. В этом случае коллоидный раствор образуется вследствие того, что мелкие частицы осадка при контакте с водой начинают отталкиваться друг от друга и переходят в раствор — идет процесс пептизации осадка, что может понизить выход синтезируемого продукта. Для предотвращения пептизации склонные к этому осадки рекомендуется промывать водой с добавкой электролита. Это обеспечит возможность протекания процессов по указанной выше схеме: ионы электролита адсорбируются на поверхности частиц, частицы приобретают заряд и т. д.

Однако в неорганическом синтезе может специально ставиться задание получить вещество в коллоидном состоянии. В самом общем виде рекомендации сводятся к необходимости создания условий для образования высокодисперсных частиц и предотвращения затем их слипания в более крупные частицы — агрегаты. Например, в определенных условиях легко образуется в виде устойчивого коллоида кремниевая кислота, получаемая согласно реакции

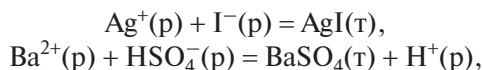


Раствор ее остается прозрачным в течение длительного времени, и осадок не выпадает. Высокая склонность к коллоидообразованию в данном случае обусловлена легко протекающим процессом поликонденсации и формированием полимерной структуры.

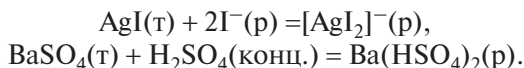
4.1.2. Реакции образования труднорастворимых веществ из растворимых

Малая растворимость основного продукта таких реакций является условием их практической необратимости. Обменные реакции этого типа, как правило, имеют низкие энергии активации и, соответственно, высокие скорости. Влияние температуры на скорость этих реакций, а также концентраций растворов и порядка их смешения на состав образующихся продуктов менее существенны, чем в других случаях. С учетом особенностей реакций образования труднорастворимых веществ и характера процессов, способных их осложнять, все эти реакции можно разделить на несколько типов.

Реакции образования труднорастворимых веществ, не осложненные гидролизом. В отсутствие гидролиза в качестве осложняющих факторов следует учитывать возможность неполного осаждения и возможность растворения образующегося осадка в избытке осадителя, создаваемого в целях достижения полноты осаждения. Например, осадки, получаемые по обменным реакциям



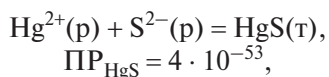
могут взаимодействовать с избытком осадителя с образованием растворимых веществ



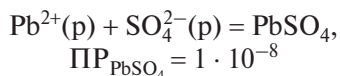
В этом случае количественное осаждение труднорастворимых веществ возможно лишь при соблюдении условий, которые обеспечивают смещение возникающих равновесий в сторону образования осадка. Так, при осаждении AgI необходимо соблюдать стехиометрическое соотношение реагентов, при осаждении BaSO₄ нельзя использовать концентрированную серную кислоту.

Реакции образования труднорастворимых веществ, осложняемые гидролизом реагентов. Применительно к задачам синтеза основную опасность представляет гидролиз солей по катиону, так как образующиеся при этом основные соли труднорастворимы и загрязняют продукт синтеза. Гидролиз солей по аниону не дает таких осложнений, образующиеся кислые соли в воде растворимы.

Возможность протекания гидролиза в процессе синтеза труднорастворимого вещества в значительной мере зависит от величины его произведения растворимости. Если растворимость очень мала, гидролиз практически не идет, как, например, при получении HgS:



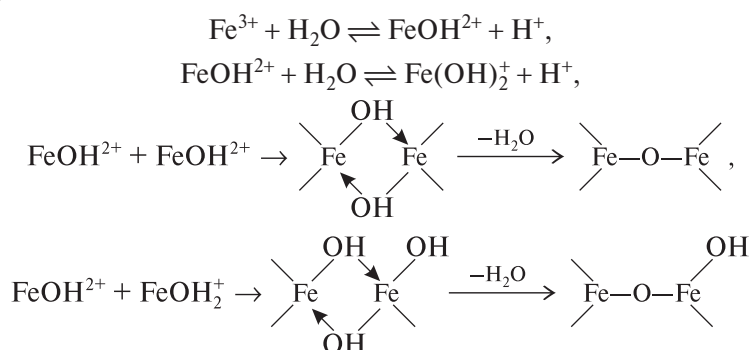
хотя исходные растворимые соли Hg(II) и сульфиды щелочных металлов гидролизу подвержены. В то же время гидролиз может сильно осложнить синтез PbSO₄ по обменной реакции



и в растворе с недостаточно низким рН привести к образованию примеси основной соли свинца. Необходимым условием получения чистого продукта в этом случае является предотвращение гидролиза по катиону Pb^{2+} .

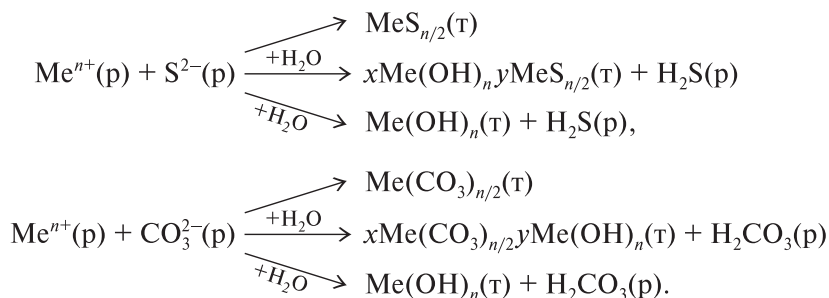
Если гидролизу подвергается только один из реагентов, то предотвращение гидролиза достигается сравнительно несложным путем — подкислением (гидролиз по катиону) или подщелачиванием (гидролиз по аниону) раствора. Это не всегда результативно. При гидролизе могут формироваться продукты разного состава, и равновесие смещается в сторону образования наименее растворимого из них.

Особенно сложный характер может иметь гидролиз солей с многозарядными катионами (гидролиз по катиону), когда продукты разных стадий гидролиза вовлекаются в процессы полимеризации и поликонденсации, как в случае солей железа(III):



и т. д. Образующиеся при этом продукты труднорастворимы не только в воде, но и в кислотах, поэтому традиционный прием подавления гидролиза путем добавления кислоты после образования осадка результата не дает. Предотвращение гидролиза возможно лишь при условии растворения соли железа в заранее «подкисленной воде» (воде с добавлением кислоты).

Еще в большей мере синтез в водном растворе может осложняться тогда, когда гидролизу подвергаются оба исходных вещества (одна соль гидролизует по катиону, другая по аниону). Совместный гидролиз в этом случае может вести к образованию труднорастворимых основных солей и даже гидроксидов металлов. Например, при попытке осуществить осаждение сульфидов и карбонатов могут протекать процессы по схемам

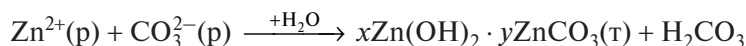


Роль совместного гидролиза менее значительна в процессе синтеза труднорастворимых сульфидов. Это обусловлено, во-первых, очень низкой растворимостью

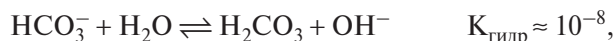
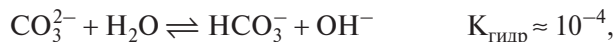
сульфидов (например, ПР CuS, PbS, NiS и HgS равны соответственно $3,2 \cdot 10^{-38}$, $3,6 \cdot 10^{-29}$, $2 \cdot 10^{-28}$ и $4 \cdot 10^{-53}$) и, во-вторых, возможностью использовать в качестве осадителя H_2S , т. е. вести осаждение в кислой среде, где гидролиз по катиону затруднен. Тем не менее из-за совместного гидролиза в некоторых случаях осаждение сульфидов в водных растворах невозможно. Так, нельзя получить в водных растворах сульфиды Al(III), Cr(III), вместо них в осадок выпадают гидроксиды этих элементов.

Совместный гидролиз оказывает существенное влияние и на процесс получения карбонатов. По обменной реакции в водном растворе образуются средние карбонаты только немногих металлов — такие как карбонаты щелочно-земельных металлов, магния, железа(II), марганца(II). В других случаях могут осаждаться основные соли ($xBeCO_3 \cdot yBe(OH)_2$) или даже гидроксиды ($Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $TiO_2 \cdot nH_2O$).

Если совместный гидролиз в принципе может быть предотвращен, то для этого особенно важен тщательный выбор условий проведения реакций — природы осадителя, концентрации растворов, порядка их сливания, pH раствора, температуры. Например, при получении среднего карбоната цинка $ZnCO_3$ (ПР = $6 \cdot 10^{-11}$) по реакции

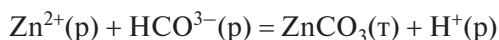


вследствие совместного гидролиза происходит образование примеси основной соли. Традиционный прием подавления гидролиза соли по катиону подкислением раствора в данном случае непригоден, так как при подкислении усиливается гидролиз карбонат-ионов. Зато значительно ослабить совместный гидролиз можно, заменив исходный растворимый карбонат гидрокарбонатом. Последний гидролизуется в значительно меньшей степени:



поэтому раствор гидрокарбоната имеет менее щелочную среду.

Это обеспечивает возможность формирования карбоната цинка согласно реакции



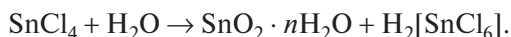
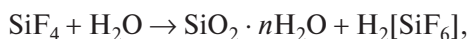
при более низком pH, что уменьшает опасность образования основных солей цинка. Кроме того, для получения чистого $ZnCO_3$ рекомендуется использовать охлажденные растворы веществ достаточно высокой концентрации, предварительно насытить раствор гидрокарбоната углекислым газом, раствор гидрокарбоната приливать к раствору соли цинка (в этом случае формирование осадка идет в слабокислой среде), избегать избытка раствора гидрокарбоната (в этом случае возможен гидролиз осадка $ZnCO_3$).

4.1.3. Реакции образования труднорастворимых веществ при гидролизе

Чаще всего этим путем получают гидроксиды кремния и металлов, таких как Al, Cr, Fe, Sn, Ti и др., подвергая гидролизу галогениды, сульфиды и органические соединения этих элементов. Общие схемы уравнений протекающих реакций:



В данном случае ставится задача добиться полного гидролиза и не допустить образования примесей основных солей или других продуктов неполного гидролиза. Если гидролизу подвергаются галогениды, добиться полного гидролиза бывает трудно из-за образования галогенокомплексов:



Влияние этого фактора особо существенно при гидролизе фторидов из-за того, что фторокомплексы многих элементов более устойчивы, чем остальные галогенокомплексы. Для достижения полного гидролиза целесообразно использовать большие количества воды, повышенную температуру, удалять из реакционной среды побочный продукт, например нейтрализовать раствором аммиака образующуюся при гидролизе ЭГ_n галогеноводородную кислоту.

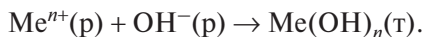
Гидролиз многозарядных катионов, как это рассмотрено выше на примере гидролиза Fe^{3+} , сопровождается полимеризацией и поликонденсацией его продуктов с образованием полимерной структуры за счет оловых (возникающих по донорно-акцепторному механизму с участием групп OH) и оксоловых (формирующихся за счет процесса конденсации с участием двух групп OH) связей. Образующиеся при этом частицы, постепенно увеличиваясь в размерах, сростаются за счет оловых или оксоловых связей и формируют глобулы, выпадающие в осадок. В этих условиях образуются, как правило, аморфные и высокодисперсные осадки. В процессе их старения в растворе глобулы сшиваются во все более крупные образования за счет поверхностных групп OH. Размеры первоначально образующихся глобул, их рост и уплотнение зависят от концентрации раствора, его pH и температуры.

Дисперсность осадков и степень их кристалличности можно регулировать, обеспечивая разные условия протекания реакции гидролиза и последующего старения осадков в маточном растворе. Длительное выдерживание в растворе с $\text{pH} > 7$ при повышенной температуре способствует образованию более плотных и менее дисперсных осадков гидроксидов, гидротермальная обработка в водном растворе при повышенных температуре и давлении — протеканию процессов их дегидратации и кристаллизации. Она может использоваться для перевода аморфных гидроксидов алюминия, хрома и железа с общей формулой $\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кристаллические соединения ЭООН.

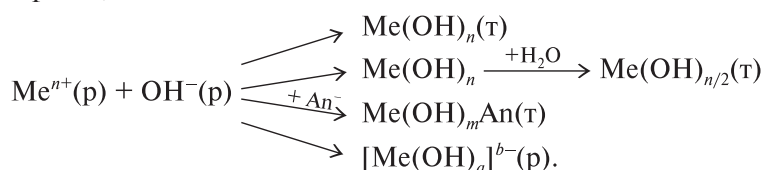
Высокая дисперсность первоначально образующихся осадков — одна из причин использования реакции гидролиза для получения тонкопленочных покрытий гидроксидов, а при их прокаливании — и оксидов. В этом случае на подложку наносится тонкий слой гидролизуемого вещества, чаще всего элементоорганического соединения, которое затем подвергается гидролизу в контролируемых условиях.

4.1.4. Реакции образования труднорастворимых гидроксидов

Чаще всего для осаждения труднорастворимых гидроксидов металлов используется реакция щелочного осаждения



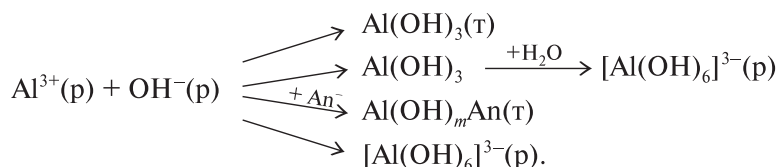
Если гидроксид имеет низкое значение ПР, возможно его количественное осаждение. Однако этот процесс может осложняться образованием труднорастворимых основных солей, растворимых гидроксокомплексов, а также образованием оксидов металлов вследствие склонности некоторых гидроксидов к дегидратации уже в водном растворе. В целом при щелочном осаждении возможно протекание химических реакций:



Возможность того или иного процесса определяется природой вещества и условиями синтеза: сравнительной растворимостью гидроксида и основных солей, устойчивостью гидроксокомплекса и устойчивостью в щелочном растворе самого гидроксида, рН его осаждения, концентрацией раствора.

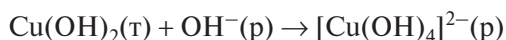
Сложный характер такой зависимости затрудняет однозначные рекомендации, пригодные для оценки возможности протекания конкретной реакции. Часто неизвестен даже состав основных солей, которые могут образовываться в различных условиях, поэтому речь может идти лишь о некоторых частных рекомендациях. Например, для предотвращения выпадения в осадок основных солей следует обеспечить условия, в которых гидроксид формировался бы в достаточно щелочной среде. Для этой цели используют избыток щелочи и придерживаются определенного порядка сливания растворов – раствор соли металла приливают к раствору щелочи.

Эта рекомендация неприменима для получения гидроксидов металлов, способных к образованию гидроксокомплексов. При сливании растворов соли алюминия и щелочи могут идти реакции:



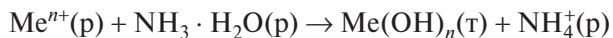
При этом рН начала осаждения равен ~ 5 , а уже при рН ~ 10 гидроксид алюминия начинает растворяться. Это затрудняет количественное осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ раствором сильной щелочи, поэтому в качестве осадителя в данном случае рекомендуется раствор аммиака. Аммиачные комплексы алюминия в растворе не образуются.

В то же время $\text{Cu}(\text{OH})_2$ может растворяться с образованием гидроксокомплекса



только в концентрированном растворе щелочи, количественно же эта реакция идет при нагревании, поэтому $\text{Cu}(\text{OH})_2$ можно получать в щелочном растворе при комнатной температуре. В то же время при хранении в щелочном растворе $\text{Cu}(\text{OH})_2$ легко дегидратируется с образованием CuO .

Использование водного раствора аммиака как осадителя при получении труднорастворимых гидроксидов имеет свои ограничения. Он не обеспечивает полностью осаждения гидроксидов с не очень низкими ПР, так как по мере образования осадка гидроксида



и накопления в растворе ионов NH_4^+ концентрация ионов OH^- понижается. По этой причине, например, нельзя количественно осадить с помощью аммиака гидроксид магния.

Раствор аммиака мало пригоден также для осаждения гидроксидов тех металлов, которые образуют устойчивые в водном растворе амминкомплексы меди, никеля, кобальта и др. Дополнительное осложнение в этом случае (как и в случае осаждения сильными щелочами) возникает вследствие образования основных солей. В целом возможность использования раствора аммиака для осаждения гидроксида металла может быть оценена с учетом величины произведения растворимости гидроксида, константы диссоциации аммиака, константы нестойкости амминкомплекса, а также сравнительной растворимости гидроксида и основных солей, которые могут выпадать в осадок в процессе осаждения.

4.1.5. Реакции образования металлов

Для этой цели используют реакции восстановления в растворе ионов металла. Так могут быть получены малоактивные металлы и металлы средней активности, способные сосуществовать с водой.

Возможность протекания реакции такого типа теоретически оценивается с учетом окислительно-восстановительных потенциалов систем Me^{n+}/Me , $2\text{H}^+/\text{H}_2$ и системы, содержащей восстановитель. Типичный восстановитель должен входить в систему с редокс-потенциалом, более отрицательным, чем потенциал системы $2\text{H}^+/\text{H}_2$, но не окисляться ионами водорода. Чаще всего применяемые для химического восстановления ионов металла в водном растворе вещества (гипофосфит, гидразин, гидроксилламин и др.) имеют редокс-потенциалы в интервале значений от $-0,5$ до $-1,3$ В. С той же целью используют и металлы (обычно цинк, магний), более активные, чем получаемые.

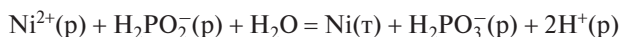
Однако о реальной возможности получения таким путем конкретного металла трудно судить, основываясь только на величинах редокс-потенциалов. Термодинамически возможные реакции могут быть кинетически заторможены и практически не протекать. В растворе могут идти термодинамически менее вероятные реакции. Реакция между ионами металла и восстановителем может иметь более или менее длительный индукционный период. Если роль катализатора способны играть малые частицы восстанавливаемого металла, реакция оказывается автокаталитической, и скорость ее существенно меняется во вре-

мени. Кроме того, в ходе процесса, особенно при изменении рН, значение редокс-потенциала может заметно измениться по сравнению со стандартным. Так, для ряда восстановителей, применяемых при получении металлов, с повышением рН величина потенциала смещается в область более отрицательных значений, что обеспечивает более термодинамически выгодные условия процесса и объясняет необходимость проведения таких реакций в щелочной среде. Одновременно при повышении рН может меняться форма нахождения ионов металла в растворе — образуются продукты гидролиза, гидроксокомплексы, что еще более осложняет анализируемую картину.

Обычно металл в растворе образуется в виде дисперсного порошка или губчатой массы. Реальный выход продукта снижается, когда часть металла образует коллоидный раствор, осаждается на поверхности сосуда в виде тонкой трудноудаляемой пленки или же образует высокодисперсный порошок, способный окисляться ионами H^+ или кислородом воздуха, если даже для металла в компактном состоянии это нехарактерно.

Процесс восстановления металла может осложняться образованием труднорастворимых примесей, в частности оксидов, солей металла, если возможно взаимодействие ионов металла с водой, восстановителем или продуктами его окисления. Как частный случай осложнения при получении в растворе высокодисперсного порошка достаточно активного металла можно отметить образование его в пиррофорном состоянии (воспламеняется на воздухе при высушивании или даже при отделении от раствора).

Хорошо известным примером реакций рассматриваемого типа служит реакция «серебряного зеркала». Ионы серебра могут восстанавливаться очень многими восстановителями и без особых осложнений. Уже меньшее количество восстановителей способно восстанавливать в растворе ионы меди, а при подборе восстановителей ионов более активных металлов (никеля, кобальта, железа и др.) вообще возникают затруднения и обычно используются лишь достаточно сильные из них в специально подобранных условиях. Например, реакция



с высокой скоростью идет при комнатной температуре или небольшом подогреве в присутствии катализатора (частицы палладия) и в щелочной среде (иначе образующиеся малые частицы никеля окисляются ионами водорода). Кроме того, в ходе этой реакции вместе с никелем может частично осаждаться, загрязняя его, гипофосфит никеля.

4.1.6. Реакции образования труднорастворимых соединений при взаимодействии газов с растворами

Как и при осаждении труднорастворимых веществ из растворов, в данном случае могут использоваться реакции разного типа (обменные, окислительно-восстановительные), и можно выделить случаи, когда основная реакция не осложняется или осложняется гидролизом.

Задача количественного осаждения решается с учетом тех же соображений, которые высказаны по поводу реакций образования труднорастворимых веществ

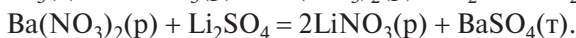
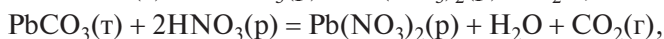
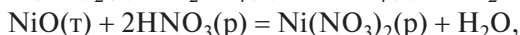
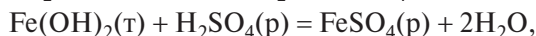
из растворимых. Дополнительно следует учесть, что использование реакций такого типа невозможно для получения вещества, растворимого в кислотах, если в ходе реакции раствор сильно подкисляется, как в случае



4.1.7. Реакции образования легкорастворимых веществ

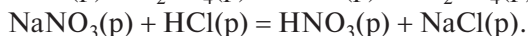
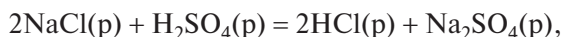
При образовании в водном растворе легкорастворимых веществ требуется соблюдать условия необратимости реакции или смещения равновесия в требуемом направлении, а также необходимость выделения образующегося продукта из раствора.

Условие необратимого течения таких реакций — образование малодиссоциированного основного продукта или малодиссоциированного, газообразного или труднорастворимого в воде побочного продукта реакции, например:

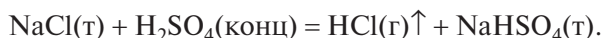


Разделение продуктов в случае первой реакции достигается благодаря тому, что основной продукт (цианокомплекс меди) растворим значительно хуже, чем гидроксид калия, в последнем случае — вследствие того, что побочный продукт (сульфат бария) труднорастворим. В трех остальных случаях побочный продукт малодиссоциирован (H_2O) или удаляется из сферы реакции в виде газа (CO_2).

Если же все реагенты в реакционной смеси легкорастворимы, хорошо диссоциируют и равновесие нельзя сместить в желаемом направлении, реакция не пригодна для синтеза:



Обеспечить протекание таких реакций можно, подобрав условия для вывода из реакционной смеси хотя бы одного из образующихся веществ. Так, при использовании твердого NaCl и концентрированной H_2SO_4 при повышенной температуре идет реакция

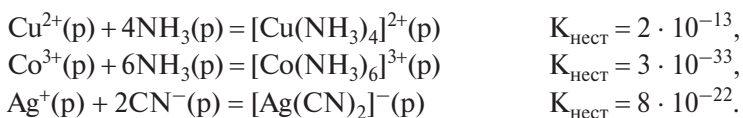


Реакции образования легкорастворимых веществ из труднорастворимых. При оценке возможности протекания реакций данного типа следует учитывать не только химическую природу реагентов, но и дисперсность и степень кристалличности твердого вещества. Например, амфотерные оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 в аморфном и высокодисперсном кристаллическом состоянии способны реагировать как с кислотами, так и со щелочами. Однако в результате прокаливания этих оксидов при достаточно высокой температуре образуются более крупные кристаллы

с упорядоченной структурой, и их реакционная способность резко снижается. Из-за этого во многих случаях в качестве твердого реагента лучше вместо оксидов использовать гидроксиды, особенно в аморфном состоянии, или карбонаты тех же металлов.

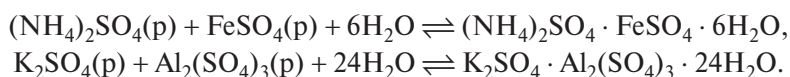
4.1.8. Реакции образования комплексных соединений

Среди реакций образования легкорастворимых веществ в растворе по своей значимости выделяются реакции образования комплексных соединений. Необратимый характер этих реакций в растворе (вследствие малой диссоциации комплексных ионов) позволяет использовать их для синтеза многих комплексных соединений, например:



Важным фактором для последующего выделения из раствора комплексного соединения является различная растворимость самого комплекса и побочного продукта реакции.

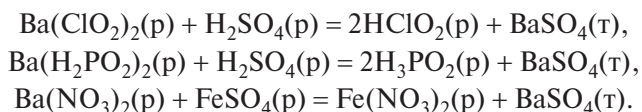
Труднее осуществить синтез растворимых в воде двойных солей. Высокие константы нестойкости образующихся при этом комплексных ионов ведут к тому, что процесс оказывается обратимым, как при получении, например, двойных сульфатов:



Требуется, чтобы соотношение количеств реагентов было строго стехиометрическим и использовались растворы определенной концентрации.

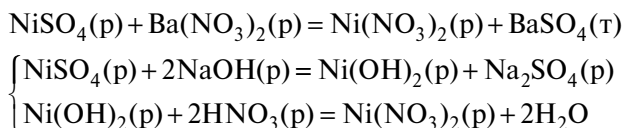
4.1.9. Реакции образования легкорастворимых веществ с участием солей бария

Обменные реакции с участием растворимых солей бария и образованием в качестве побочного продукта сульфата бария в препаративной неорганической химии заслуживают особого внимания. Сочетание малой растворимости сульфата бария и хорошей растворимости многих других его солей при отсутствии у них окислительно-восстановительных свойств обеспечивает количественное протекание в водном растворе ряда обменных реакций. Это позволяет широко использовать такие реакции для получения растворимых веществ, в том числе малоустойчивых солей и кислот:



После отделения осадка BaSO_4 в растворе остается синтезируемое вещество. Нередко реакции этого типа являются основными для синтеза данного соедине-

ния. Они удобны и тогда, когда синтез можно вести несколькими путями. Так, из двух в принципе возможных путей получения нитрата никеля, исходя из его сульфата,



первый предпочтителен: процесс идет в одну стадию, реакция практически необратима.

4.1.10. Выделение осадков из водного раствора, их отмывка, сушка

Образование осадка в растворе проходит стадии возникновения зародышей кристаллов, их роста, агрегации и рекристаллизации через раствор или за счет срачивания кристаллов. На каждой из этих стадий возможно создание условий, регулирующих размеры частиц и их чистоту.

Первоначально возникающие в пересыщенном растворе зародышевые, или первичные, кристаллы очень малы и имеют неправильную форму. Они могут оставаться в растворе, образуя коллоидную систему. Если растворимость вещества не очень мала или она специально увеличивается за счет повышения температуры раствора, создаются условия роста зародышевых кристаллов. Выделение вещества из пересыщенного раствора идет преимущественно на поверхности этих зародышевых кристаллов. В результате образуется сравнительно крупнокристаллический осадок. Если же растворимость вещества очень мала, при добавлении новых порций осадителя продолжается выделение большого числа мельчайших зародышевых частиц (кристаллических или аморфных). Увеличение размеров частиц в этом случае в основном идет за счет агрегации зародышевых частиц. Эти агрегаты образуют мелкокристаллический или даже аморфный осадок.

Увеличение размеров кристаллов может идти при последующей рекристаллизации осадка: наиболее мелкие и неупорядоченные частицы (их растворимость выше) растворяются, повышая тем самым степень насыщения раствора по отношению к более крупным кристаллам; на поверхности более крупных кристаллов из такого раствора идет осаждение вещества. Это способствует образованию крупных кристаллов правильной формы. Однако одновременно возможна и агломерация мелких частиц с сохранением несовершенств их кристаллической решетки. Преобладание одного из этих процессов в общем ходе рекристаллизации существенно зависит от растворимости вещества. Если растворимость очень мала, как, например, у CuS , HgS , значительного увеличения размера кристаллов при контакте осадка с раствором не происходит. Таким образом, размеры кристаллов зависят от растворимости вещества и степени пересыщения раствора. Относительное пересыщение велико в случае осаждения кристаллов из концентрированных растворов при комнатной температуре и менее значительно при осаждении из сравнительно разбавленных растворов при высоких температурах.

Условия осаждения влияют также на чистоту осадка. Загрязнение его возможно из-за включения примесей в объем осадка, в частности вследствие химическо-

го связывания, например, связывания анионов с образованием основных солей в составе гидроксида, осаждения побочного продукта на основном при небольшом различии в их растворимости, адсорбции на поверхности осадка другого растворенного вещества или самого растворителя. Захват примесей легче осуществляется мелкими кристаллами. Увеличение их размеров и совершенствование формы в процессе рекристаллизации приводят к уменьшению содержания примесей, которые при этом переходят в раствор, поэтому для получения более чистого кристаллического осадка необходимы условия, обеспечивающие медленную кристаллизацию. И наоборот, в условиях образования множества мелких частиц с плохо сформированной кристаллической решеткой образуется загрязненный осадок, например при быстром сливании концентрированных растворов.

При выпадении в осадок легкорастворимого вещества пересыщение может создаваться путем испарения части растворителя, связывания его при введении в раствор соответствующего вещества и при охлаждении раствора. В случае водных растворов испарение традиционно ведется при выдерживании их на водяной бане. Однако длительное выдерживание при повышенной температуре на воздухе может привести к усилению гидролиза вещества в растворе, его окислению кислородом воздуха, потере части кристаллизационной воды. По этой причине концентрирование водных растворов рекомендуется проводить также путем выдерживания их над осушителем, при пониженном давлении (в вакуумном эксикаторе), за счет связывания воды другими химическими веществами.

Связывание воды за счет специально вводимого в раствор вещества — прием «высаливания» — достигается обычно при добавлении к водному раствору жидкости (чаще всего C_2H_5OH), способной связывать воду, или при пропускании через водный раствор сухого газа, который способен растворяться в воде, не взаимодействуя с растворенным веществом. Так, из водного раствора выделяют путем добавления к нему этилового спирта сульфат меди; с помощью азотной кислоты — нитрат бария; пропуская в концентрированный водный раствор сухой HCl — хлорид натрия.

В целом концентрация растворов — один из факторов, наиболее существенно влияющих на параметры осадка и одновременно легко варьируемых при проведении синтеза из водного раствора. В каждом конкретном случае концентрация подбирается с учетом свойств веществ (растворимости, гидролизуетости) и поставленной в работе задачи (получить крупнокристаллический или дисперсный осадок). Однако для большого числа синтезов можно говорить о некотором оптимальном интервале концентраций. С учетом того, что с очень разбавленными растворами трудно работать из-за больших объемов и возможного гидролиза, а использование концентрированных растворов затрудняет получение чистых веществ, часто рекомендуются некоторые средние концентрации (примерно 0,1–1 моль/дм³).

Для отмывки осадков, полученных из водных растворов, обычно используется вода, наряду с ней — водные растворы некоторых веществ, этиловый спирт, диэтиловый эфир. Подбор промывной жидкости проводится с учетом химической природы вещества и примесей, а также характера тех процессов, которые способны привести к загрязнению осадка, его растворению или изменению дисперсности в нежелательном направлении. В сумме это обусловлено возможным растворением осадка в воде (если синтезируется хорошо растворимое в ней вещество), рас-

творением его в промывной жидкости с образованием комплексного соединения, переходом осадка в коллоидный раствор (пептизация осадка), его гидролизом.

Так, отмывать от маточного раствора легкорастворимые в воде вещества рекомендуется небольшим количеством сильно охлажденной воды. При отмывке легко гидролизующегося осадка в используемую для промывки воду добавляется вещество, способное предотвратить гидролиз: осадок ZnCO_3 рекомендуется промывать водой, насыщенной CO_2 ; осадок $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — малым количеством охлажденной воды с добавкой HNO_3 . Для предотвращения перехода в коллоидный раствор осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ рекомендуется вода с добавкой NH_3 (ионы электролита, адсорбируясь на поверхности частиц аморфного осадка, затрудняют их переход в коллоидный раствор). Но использование раствора NH_3 не приемлемо при отмывке осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$, так как $\text{Cu}(\text{OH})_2$ взаимодействует с NH_3 с образованием растворимого в воде амминкомплекса.

4.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

С участием электрического тока протекают многие окислительно-восстановительные реакции, в том числе такие, которые без него невозможны, как, например, реакция окисления фторид-ионов. В неорганическом синтезе электрохимические реакции (метод электросинтеза) используют для получения таких простых веществ, как металлы, водород, кислород, галогены; соединений элементов в малоустойчивых степенях окисления атомов: $\text{Mn}(\text{VII})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Ti}(\text{II})$, $\text{V}(\text{II}, \text{III})$; других веществ, прежде всего с сильно выраженными окислительными или восстановительными свойствами.

Общая особенность электрохимических реакций заключается в том, что непосредственный контакт между частицами-реагентами заменен контактом этих частиц с электродами: катодом, отдающим электроны, и анодом, принимающим электроны. В электрохимических процессах перемещение электронов направленно, а процессы окисления и восстановления протекают на поверхности электродов, точнее на границе раздела фаз «электрод/раствор».

Электрохимические реакции могут идти как в водной среде, так и в неводных растворах и расплавах. В данном учебном пособии с учетом задач практикума рассматриваются только особенности реакций в водном растворе.

Чтобы химическая реакция протекала под действием электрической энергии внешнего источника, необходимо в раствор электролита поместить два электрода. Если на собранную таким образом ячейку подавать электрическое напряжение, то на одном из электродов (катоде) возможна реакция восстановления, например $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$, на другом (аноде) — реакция окисления, например $\text{I}^- = 1/2\text{I}_2 + e$, за счет которой на электрод поступают электроны; ток в растворе переносится ионами, движущимися к электродам. Следует отметить, что часть раствора электролита может выступать в качестве индифферентной добавки, не принимающей участия в процессе электролиза, но обеспечивающей электропроводность раствора. При этом в электрохимических реакциях могут участвовать наряду с растворами электролитов и недиссоциированные вещества.

Характер процессов, протекающих при электролизе, зависит от материала электродов, в первую очередь материала анода. Инертный анод в ходе электрохимической реакции не окисляется и является лишь передатчиком электронов, активный — способен разрушаться за счет непосредственно анодного процесса или химического окисления в окислительных средах.

Устойчивость анода и его способность участвовать в электрохимическом процессе зависят от природы материала (чаще всего это металл), природы и состояния оксидной пленки, образующейся на поверхности металла и изолирующей его от электролита. Если оксидные пленки имеют низкую электронную проводимость, говорят о «пассивирующихся» металлах (Ti, Zr, V и др.). Их использование в процессе электролиза затруднено. Если же поверхностные оксидные слои на металле (Fe, Ni и др.) обладают проводимостью, они не ограничивают возможность использования металлов в качестве электродов.

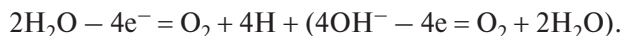
Наиболее устойчивы в электрохимических процессах аноды из платины и других малоактивных металлов семейства платиновых. Дешевые графитовые аноды в электролизе применимы ограниченно. Они способны и к анодному, и к химическому окислению, что может привести к разрыхлению их структуры и осыпанию. Износ графита растет с увеличением плотности тока, и уже при потенциалах выше ~ 2 В начинается разрушение графитовых анодов, поэтому их использование невозможно для синтеза сильных окислителей (гипохлоритов, перексосульфатов и др.) в условиях, требующих высокой плотности тока.

Вместе с тем возможен электролиз, целенаправленно использующий материал анода как один из реагентов. В этом случае подбираются условия, способствующие его окислению. Таким путем получают, например, кристаллический карбонат серебра(II) при электролизе с серебряным анодом водного раствора, содержащего карбонат-ионы; оксид серебра(II) — при электролизе с серебряным анодом раствора щелочи. Этот принцип широко используется для очистки металлов.

Особенности протекания электрохимических процессов в водных растворах обусловлены наличием у воды как окислительных, так и восстановительных свойств и возможностью электрохимического восстановления и окисления воды-растворителя за счет реакций на катоде:



и на аноде:



Эти процессы способны составить конкуренцию реакциям электрохимического окисления и восстановления растворенных в воде веществ. В результате возможны случаи, когда при электролизе водных растворов на электродах идут только реакции восстановления и окисления воды (электролитическое разложение воды), а не растворенных в ней веществ. Так протекает, например, электролиз водных растворов K_2SO_4 и NaNO_3 .

В каждом случае прогноз того, что конкретно — вода или растворенное в ней вещество — окисляется и восстанавливается, требует учета и сопоставления многих факторов: потенциалов разложения веществ, характерного для них перенапряжения, их концентрации и др. И только в первом приближении состав продуктов можно оценить по результатам сопоставления стандартных окислительно-вос-

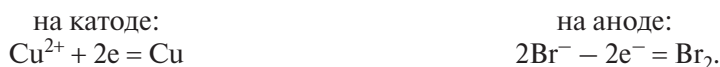
становительных потенциалов соответствующих систем: легче окисляются вещества, входящие в систему с более низким потенциалом, и, наоборот, легче восстанавливаются вещества, входящие в систему с более высоким потенциалом. Например, из смеси ионов $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$ и $\text{Zn}^{2+}(\text{p})$ легче идет восстановление ионов Cu^{2+} ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0,36 \text{ В}$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$); при электролизе раствора NaCl с Ag -анодом окисляется серебро ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8 \text{ В}$, $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$); в разбавленном растворе NaCl на инертном аноде образуется O_2 ($E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = 0,82 \text{ В}$, $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$). Но уже при увеличении концентрации NaCl на аноде может образовываться смесь O_2 и Cl_2 , а из достаточно концентрированных растворов — Cl_2 . Восстановление ионов цинка ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$), никеля ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23 \text{ В}$) из растворов их солей сопровождается выделением на катоде водорода ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$).

Затруднения в оценке конкретных продуктов электролиза связаны также с тем, что в ходе его меняются концентрации ионов в растворе, возникают новые гальванические пары «продукт электролиза — ионы в растворе» (если продукт отличен от материала электрода). Это меняет необходимое для непрерывного электролиза напряжение на электродах. Наиболее общее правило: при электролизе водного раствора на катоде легче восстанавливаются катионы водорода, чем активных металлов (граница в ряду напряжений приходится на $\text{Mg}—\text{Al}$), и легче окисляются анионы OH^- , чем анионы кислородсодержащих кислот, если только эти анионы не обладают выраженной восстановительной способностью.

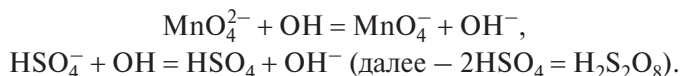
Например, при электролизе раствора Na_2SO_4



а при электролизе раствора CuBr_2



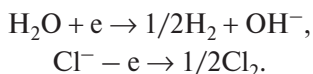
Участие воды в электрохимическом процессе может привести и к другому результату. Образующиеся в качестве промежуточных продуктов свободные радикалы OH (за счет окисления на аноде гидроксид-ионов) и H (за счет восстановления на катоде ионов водорода) обладают высокой реакционной способностью и сильно выраженными соответственно окислительными и восстановительными свойствами. У поверхности электродов они способны вовлекаться во взаимодействие с растворенными в воде веществами. В таких случаях говорят об окислении в анодном и восстановлении в катодном пространствах. Так, при электролизе водных растворов K_2MnO_4 и H_2SO_4 (достаточно высокой концентрации) в анодном пространстве протекают реакции окисления согласно общим схемам:



При электролизе раствора HNO_3 в катодном пространстве возможна реакция ее восстановления



В ряде случаев для предотвращения реакций в катодном и анодном пространствах используют диафрагмы, препятствующие диффузии определенных ионов. Например, при электролизе раствора NaCl первичными реакциями на катоде и аноде являются выделение водорода и хлора:



Если первичные продукты смешиваются, то образуется гипохлорит



Для предотвращения такого взаимодействия катод окружают диафрагмой из специальным образом обработанного асбеста. В последнее время чаще применяют синтетические мембраны с регулируемым размером пор.

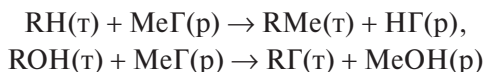
Существенно влияет на состав продуктов электрохимического окисления и восстановления плотность электрического тока, определяемая как сила тока, приходящаяся на единицу поверхности. Только при достаточно высокой плотности тока можно синтезировать вещества с сильно выраженными окислительными свойствами (KMnO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др.). В зависимости от плотности тока электрохимическое окисление хлороводорода в растворе приводит к образованию свободного хлора или его кислородсодержащих кислот вплоть до HClO_4 (образуются на электродах с высоким анодным потенциалом).

4.3. ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

По своему механизму ионообменные реакции отличаются от реакций обмена в растворе тем, что процесс идет на поверхности твердого вещества (ионита) и один из продуктов реакции — продукт взаимодействия с ионитом (твердое вещество). Последнее обеспечивает количественное протекание ионообменных реакций. Равновесные состояния в системах «раствор — ионит» подчиняются тем же законам, что и равновесия в обычных гетерогенных системах, включающих растворы электролитов.

Ионообменный синтез широко используется в практике. Этот метод применяется, например, когда обменная реакция в растворе невозможна (исходные и конечные вещества — сильные электролиты, хорошо растворимы). Но он предпочтителен и в ряде других случаев, особенно если ставится цель получения соединений высокой степени чистоты.

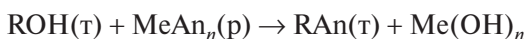
Иониты можно рассматривать как особого рода химические реагенты, а реакции с их участием — как типичные химические реакции обмена с вовлечением в этот процесс ионов H^+ и OH^- ионита, т. е. это реакции между ионитом и растворенным веществом. Примером таких реакций могут быть реакции ионного обмена:



(где R — радикалы функциональных групп катионита и анионита; Me Γ — некоторый галогенид металла), позволяющие осуществить в растворе синтез соответственно галогеноводородной кислоты H Γ и гидроксида металла MeOH.

В ионообменной системе отсутствуют посторонние ионы, исключается необходимость последующей очистки синтезируемого вещества. Например, получаемые более традиционным путем (при осаждении щелочами или аммиаком) в водном растворе при комнатной температуре гидроксиды Al(III), Cr(III) и Fe(III) представляют собой рыхлые осадки с большим содержанием основных солей непостоянного состава. Эти осадки адсорбируют на своей поверхности катионы из раствора и захватывают в поры сам маточный раствор, поэтому их очистка очень сложна и трудоемка.

Ионообменная реакция



позволяет получить систему, не содержащую другой растворимой соли, а значит, полностью избежать загрязнения продукта катионами. При достаточном контакте с ионитом можно обеспечить практически полное связывание на нем анионов, а следовательно, избежать загрязнения продукта и этими частицами. Таким образом получают гидроксиды, легко образующие коллоидные растворы. В этом случае фильтрат представляет собою чистый золь. С помощью ионообменных реакций легко перевести соль в кислоту уже при обычной комнатной температуре. Это особенно ценно при синтезе таких малоустойчивых кислот, как HN_3 , HI , HClO , HClO_2 .

4.4. РЕАКЦИИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В качестве неводных растворителей в неорганическом синтезе используются органические и неорганические вещества: спирты, ацетон, эфиры, углеводороды, тетрагидрид и дисульфид углерода, жидкие NH_3 , HF , SO_2 , N_2O_4 , HCN , H_2SO_4 и др.

Системы классификаций растворителей *по физическим свойствам* учитывают такие их параметры, как диэлектрическая проницаемость, вязкость, температура кипения, дипольные моменты молекул и др. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) показывает, во сколько раз по сравнению с вакуумом ($\epsilon = 1$) данная среда ослабляет взаимодействие между точечными электрическими зарядами. Наиболее важные для лабораторной практики растворители можно расположить соответственно увеличению диэлектрической проницаемости (табл. 8).

Таблица 8

Диэлектрическая проницаемость некоторых растворителей

Растворитель	ϵ	Растворитель	ϵ
Гексан	1,8	Тетрахлорэтилен	2,46
Керосин	2,0	Сероуглерод	2,65
Диоксан	2,0	Масло оливковое	3,0
Парафин	2,2	Эфир этиловый	4,3
Углерод четыреххлористый	2,24	Масло касторовое	4,6
Бензол	2,3	Хлороформ	5,2

Окончание табл. 8

Растворитель	ε	Растворитель	ε
Спирт изоамиловый	5,7	Этиленгликоль	41,2
Уксусная кислота	6,2	Глицерин	56,2
Пиридин	12,0	Вода (100 °С)	55,1
Аммиак жидкий	17,0	Вода (20 °С)	80,4
Спирт изопропиловый	26,0	Вода (10 °С)	84,3
Этилацетат	27,8	Метилацетамид	187,0
Метанол	31,8		

Установлено, что жидкости, имеющие $\epsilon > 10$, как правило, являются хорошими растворителями преимущественно для полярных веществ. Если растворитель для приготовления раствора выбирается без учета степени полярности его и растворяемого вещества (а также их концентрации!), то в растворе возможны нежелательные побочные процессы.

Наличие в молекуле растворителя атома или группы атомов, притягивающих электронную пару, позволяет отнести его к группе акцепторных растворителей. Донорные растворители способны передавать другим соединениям в полное или частичное владение электронную пару. Разнообразие таких растворителей определяется относительно большим числом элементов, атомы которых могут выступать в роли доноров электронов (O, N, S, P). Известно, что чем сильнее взаимодействие между компонентами раствора, тем эффективнее растворение. По этой причине донорные растворители лучше растворяют вещества акцепторной природы и наоборот.

Существуют и другие классификации растворителей по химическим свойствам. Среди них заслуживает внимания классификация по способности растворителей к образованию водородных связей, так как при растворении многих веществ важную роль играют именно эти связи.

Существенные ограничения на использование неводных растворителей накладывают сильная токсичность многих из этих веществ и необходимость поддерживать при работе с ними сравнительно низкую температуру (табл. 9).

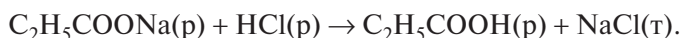
Таблица 9

Диапазон температур жидкого состояния ряда неорганических растворителей

NH ₃	HF	SO ₂	HCN	H ₂ SO ₄
-78 ÷ -33 °С	-83 ÷ -20 °С	-72 ÷ -10 °С	-14 ÷ 26 °С	10 ÷ 300 °С

Вместе с тем в неорганическом синтезе неводные растворители применяются весьма широко, а некоторые из них — в промышленных масштабах.

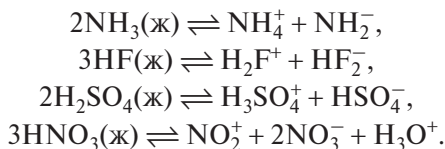
В неводных растворителях иная, чем в воде, растворимость веществ, что само по себе способно обеспечить более благоприятные в некоторых конкретных случаях условия сдвига равновесия или даже изменить направление процесса. Так, в спиртовом растворе за счет низкой растворимости NaCl может быть количественно проведена реакция



В неводных растворах могут протекать реакции тех же типов, что и в воде: обмена, окислительно-восстановительные, сольволиза (ср. с реакциями гидролиза). Однако вследствие специфики взаимодействия растворенных веществ и неводного растворителя они имеют свои характерные особенности. В связи с этим ценность растворителя определяется не только удобством работы с ним, но и растворимостью в нем реагентов, его способностью к ионизации, самоионизации, сольватации растворенного вещества и к образованию с ним комплексных соединений, в которых роль лигандов играют молекулы растворителя.

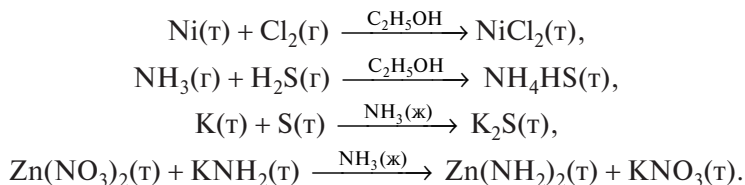
По склонности к взаимодействию такого рода неводные растворители можно разделить на несколько групп. К первой из них можно отнести неполярные и слабополярные жидкости, способные лишь к слабой сольватации растворенных веществ, например жидкие углеводороды, тетрахлорид углерода. В них хорошо растворимы неполярные вещества. Вторую группу составляют растворители, способные сильно сольватировать растворенные в них вещества и даже образовывать с ними комплексные соединения. Примерами таких растворителей могут служить SO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (диметилформаид, сокращенно – ДМФА). К третьей группе относят растворители с явно выраженной ионизирующей способностью – NH_3 , HF , HCN и др. Такое разделение, конечно, условно. Способность к ионизации и сольватации растворенного вещества – взаимозависящие свойства. Чем выше полярность молекул растворителя, тем вероятнее способность его к ионизации и тем эффективнее используются его молекулы в процессе сольволиза.

Растворители с сильно выраженной ионизирующей способностью одновременно склонны и к самоионизации. Это характерно для многих неорганических соединений:



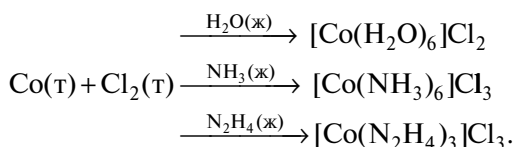
Такие растворители имеют достаточно высокую диэлектрическую проницаемость и образуют растворы, способные проводить электрический ток, что обеспечивает их применение в электросинтезе.

Широко используются неводные растворители для получения безводных соединений, легко гидролизующихся солей и других веществ, неустойчивых в водном растворе (например, вследствие возможности окислительно-восстановительных реакций с участием воды). Так получают большое число самых разных соединений:

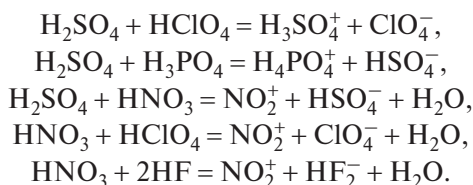


Природа растворителя способна и более существенно влиять на характер протекающих в растворе процессов, если сам растворитель вовлекается в реакции взаимодействия. Для синтеза некоторых координационных соединений используются растворители, молекулы которых способны выступать в роли лигандов. В этом

случае в растворе идет процесс комплексообразования с вовлечением в него растворителя

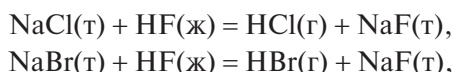


В зависимости от природы растворителя растворенные в нем вещества проявляют различные кислотно-основные свойства. Например, типичные в водном растворе кислоты H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 в неводном способны проявлять и кислотные, и основные свойства:



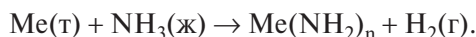
Отсюда возможность синтеза в неводной среде таких соединений, которые водой разлагаются нацело. Это, например, соединения нитрония NO_2HSO_4 , NO_2ClO_4 , нитрозония NOHSO_4 .

В жидком HF и с его участием протекают реакции обмена



которые в водном растворе невозможны (вытеснение более сильной кислоты).

Жидкий NH_3 растворяет щелочные и щелочно-земельные металлы без их одновременного окисления, и только постепенно в таких растворах протекает реакция образования амидов металлов



Жидкий N_2O_4 , выступая как растворитель, одновременно за счет своих сильно выраженных окислительных свойств способен участвовать в окислительно-восстановительной реакции. Так, в жидком N_2O_4 ведут синтез безводных нитратов цинка, меди, бериллия и других металлов:

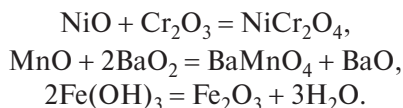


Из водных растворов эти нитраты получаются в форме кристаллогидратов, обезвоживание которых сопровождается термическим разложением нитрата.

Наряду с реакциями в неводном растворе для получения веществ с определенными размерами частиц используют процессы в водно-неводном растворе, т. е. в смеси воды и другой жидкости, в которой растворимость синтезируемого вещества отличается от растворимости в воде. Добавка неводного растворителя позволяет в этом случае регулировать размеры кристаллов и дисперсность осадка. Например, сульфат бария осаждается из разбавленных водных растворов всегда в виде кристаллического продукта. Но при осаждении его из смеси воды и спирта (30–60 % раствора спирта), в котором растворимость BaSO_4 намного ниже, значительно повышается пересыщенность раствора, и продукт может образовывать коллоидный раствор.

4.5. РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

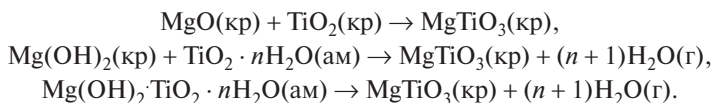
Реакции с участием твердых веществ весьма разнообразны по типам и условиям их проведения: реакции образования твердого вещества в растворе, реакции взаимодействия твердого и растворенного, твердого и газообразного, двух или нескольких твердых веществ и, наконец, реакции разложения (термолиза) твердых веществ. Из них в твердой фазе протекают реакции двух последних типов:



Типичная особенность таких реакций — их протекание на границе раздела фаз, т. е. на поверхности твердых частиц. Возможны, однако, реакции и в объеме твердого вещества, например, при термическом разложении аморфных веществ с рыхлой структурой, как это имеет место при термолизе аморфного гидроксида железа(III).

Скорость твердофазных реакций зависит от многих факторов: температуры, структуры и дефектности кристаллов, гомогенности реакционной смеси и степени дисперсности реагентов, скорости подвода реагентов к зоне реакции и отвода продуктов.

Влияние степени гомогенности реакционной смеси, дисперсности реагентов и упорядоченности их структуры на скорость реакции можно проиллюстрировать на примере реакций образования титаната магния из смеси кристаллических оксидов магния и титана(IV), из смеси их гидроксидов и из совместно осажденных гидроксидов (т. е. одновременно осажденных из смеси соединений магния и титана). Эти реакции идут согласно общим схемам:



В приведенном ряду процессов наблюдается последовательное снижение температуры и уменьшение продолжительности нагревания, необходимых для получения хорошо закристаллизованного продукта. Быстрее всего и при более низкой температуре завершается процесс образования титаната магния из совместно осажденных гидроксидов, в которых достигается наиболее высокая дисперсность и низкая упорядоченность структуры компонентов: гидроксиды осаждаются одновременно, что мешает образованию крупных частиц и росту их кристаллов (гидроксид магния в составе совместно осажденных продуктов аморфен).

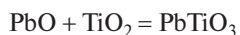
Скорость реакции неодинакова на разных участках поверхности, она выше на участках с нарушенной структурой. В целом же можно сказать, что скорость выше при использовании более дисперсных реагентов.

Скорость реакций, протекающих на поверхности, зависит, как отмечалось, от скорости подвода реагентов к зоне реакции и отвода из нее продуктов. Сравнительно легко это достигается, если реагент или продукт газообразен или же находится в растворенном состоянии. Если все реагирующие вещества твердые, подвод и отвод осуществляются в результате диффузии ионов или молекул через слой твердого продукта. При этом по мере протекания реакции диффузия должна идти

через все увеличивающийся по толщине слой продукта на поверхности частиц, что приводит к уменьшению скорости реакции. Образование плотного слоя продукта может вообще препятствовать протеканию термодинамически возможного процесса. Например, при окислении металлов при низких температурах образование очень плотных слоев оксида на поверхности железа, алюминия, титана и ряда других металлов делает их пассивными к дальнейшему окислению. Но в других случаях слой оксида может оказаться рыхлым вследствие его разрушения при высокой температуре или из-за несоответствия между параметрами решетки оксида и металла. Например, при окислении натрия оксид имеет меньший объем, чем металл; при окислении железа на воздухе (коррозии) образуется продукт с рыхлой структурой — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, не создающий защитного слоя. Не образуется защитный слой оксида и при окислении высокодисперсных металлов. Это одна из причин их высокой реакционной способности.

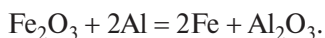
Применительно к задачам синтеза наибольший интерес представляют реакции рассматриваемого типа, ведущие к образованию одного твердого продукта. В противном случае возникает проблема разделения образующейся твердой смеси. Она легко решается, если образующиеся твердые вещества существенно различаются по растворимости. Но если они по растворимости близки, разделение достигается с трудом. Весьма существенны затруднения в случае образования не смеси двух или нескольких фаз, а твердых растворов, стекол или взаимодействия продуктов и реагентов с материалом сосуда, особенно если образуется расплав реакционной смеси.

Например, реакция синтеза метатитаната свинца



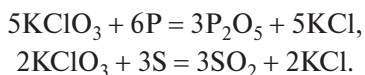
при температуре $< 700^\circ\text{C}$ практически не идет. При температуре $> 700^\circ\text{C}$ PbO начинает плавиться и улетучиваться, что нарушает соотношение реагентов. Кроме того, расплав PbO способен взаимодействовать с материалом сосуда, в котором ведется реакция. В результате синтез однофазного PbTiO_3 затруднен.

Среди реакций взаимодействия твердых веществ следует особо выделить реакции с высоким экзотермическим эффектом. С участием дисперсных реагентов они могут протекать и при весьма непродолжительном нагреве, как это происходит в случае металлотермических реакций, классическим примером которых является реакция



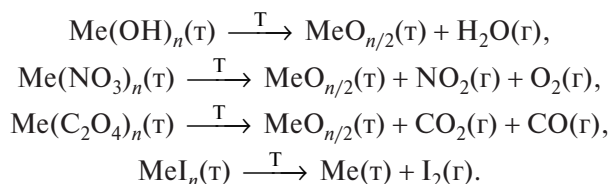
Нагрев необходим лишь для начала реакции. Далее она идет с высокой скоростью и выделением такого количества тепла, что восстанавливающийся металл плавится и при последующем охлаждении смеси образует «корольки», легко отделяемые от шлака. Реакции такого типа применяются для получения металлов средней активности. Кроме алюминия в качестве восстановителя в них используются и другие металлы, образующие оксиды с высокими отрицательными значениями $\Delta_f H$, например магний. Неудобства метода связаны с тем, что при бурном течении реакции возможен разброс раскаленных частиц (создается повышенная опасность), и тем, что образующиеся небольшие «корольки» металла вкрапляются в шлак, из которого трудно выделить металл в чистом состоянии.

Некоторые сильноэзотермические реакции в твердой фазе могут протекать даже без подогрева (при растирании смеси, ударе), например реакции



Из-за взрывоопасности эти реакции практического интереса для целей синтеза не представляют.

В неорганическом синтезе широко используются для получения многих твердых веществ, в частности оксидов и особо чистых металлов, реакции термоллиза (термического разложения):



При использовании этих термически малоустойчивых соединений процесс идет практически до конца, и образуется чистый основной продукт, так как побочные продукты при высокой температуре газообразны и выводятся из зоны реакции. Реакции этого типа могут идти с большой скоростью.

В процессе термического разложения формируется большое число частиц (кристаллов) твердого продукта малого размера. В дальнейшем они могут образовывать довольно большие конгломераты. Если конгломераты состоят из очень малых частиц, твердое вещество характеризуется большой удельной поверхностью. Регулируя условия роста и агломерации частиц, можно вести направленный синтез твердого вещества с заданной дисперсностью. Например, получение высокодисперсного продукта может быть достигнуто путем быстрого выноса первоначально образовавшихся малых частиц из зоны высокой температуры.

4.6. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВ

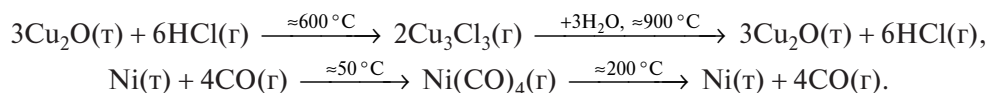
В практикуме по неорганической химии широко используются реакции с участием газа и реагента в другом агрегатном состоянии. Это реакции взаимодействия растворенного и газообразного веществ, а также твердого и газообразного. Среди реакций последнего типа наиболее известны гетерогенные реакции окисления металлов кислородом воздуха и реакции восстановления металлов из их оксидов водородом.

Процесс восстановления металла под действием водорода осуществляется тем легче, чем выше степень окисления металла в оксиде. Скорость и полнота протекания этой реакции зависят от многих факторов, в том числе от степени осушки водорода и скорости его подачи. Тщательное удаление образующихся паров воды из зоны реакции тоже очень важно, так как способствует смещению равновесия, обеспечивая тем самым полноту осуществления процесса. Важную роль в оценке не только возможности протекания реакции, но и состояния образующегося металла играет температура. Металл может образоваться в виде пирофорного порош-

ка (при сравнительно невысокой температуре), в виде кристаллов, плотной губки (при температуре, приближающейся к температуре плавления) и в сплавленном состоянии (при температуре выше температуры плавления).

Реакции восстановления водородом можно использовать также для получения безводных хлоридов элементов в более низких степенях окисления, например CrCl_2 , FeCl_2 , TiCl_3 , из хлоридов элементов в более высоких степенях окисления.

Практическое применение при получении и в синтезе находят протекающие с участием газообразных веществ химические транспортные реакции. В ходе этих реакций образуются промежуточные летучие продукты, которые в токе исходного или специально вводимого в систему газа-носителя можно транспортировать в реакционную зону с иными температурой и давлением. Типичным примером могут служить реакции

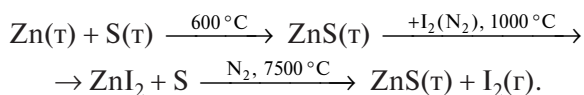


В приведенных примерах транспортный процесс используется для очистки загрязненных оксида меди и никеля. Роль газа-носителя в первом случае выполняет хлороводород, во втором — оксид углерода(II), но в принципе они могут быть заменены и специально вводимым в систему индифферентным газом-носителем. По внешним признакам транспортные реакции напоминают процесс сублимации. Однако при сублимации перенос паров собственного вещества идет всегда в зону с менее высокой температурой.

Перенос веществ при химической транспортировке может иметь место, если: в реакции участвуют твердое и газообразное вещества (последнее выступает одновременно в роли газа-носителя для продукта); продукт взаимодействия нелетучих исходных веществ летуч и может переноситься специально вводимым в систему газом-носителем; продукт нелетуч, но легко переводится в промежуточное летучее вещество, которое после переноса способно к превращению с образованием заданного продукта.

Особое значение в транспортных реакциях имеет градиент температур, так как вывод из сферы реакции и формирование продукта на конечной стадии достигаются при разных температурах. Это позволяет, независимо от условий проведения реакции, создать на конечной стадии синтеза условия для получения веществ с заданными параметрами: крупнокристаллического, мелкодисперсного, в виде пленки, монокристалла, особо чистого и т. д.

Примером транспортной реакции, используемой в неорганическом синтезе, может служить реакция получения крупнокристаллического сульфида цинка, протекающая через следующие стадии:



В роли газа-носителя в данном случае выступает азот, промежуточные продукты ZnI_2 и сера летучи в токе азота, а выделяющийся на последней стадии $\text{I}_2(\text{г})$ уносится током газа. Температура 750°C на последней стадии обеспечивает условия не только для превращения, но и для образования крупных кристаллов ZnS .

4.7. РЕАКЦИИ В РАСПЛАВЕ

Большинство неорганических веществ имеет высокие температуры плавления, и жидкое агрегатное состояние для них при обычных условиях нехарактерно, поэтому в неорганическом синтезе реакции в жидкой фазе — это обычно реакции в растворе или расплаве.

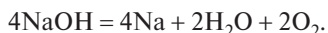
Расплав двух веществ, из которых одно взято в преобладающем количестве, можно рассматривать как раствор, в котором растворителем является вещество, взятое в большем количестве. Характерная особенность такого расплава-раствора состоит в том, что в нем могут достигаться очень высокие концентрации растворенного вещества. Среди расплавов можно выделить расплавы ионных соединений типа галогенидов щелочных металлов (из-за наличия большого числа ионов это хорошие электролиты) и расплавы веществ с ковалентной или ионно-ковалентной связью. Последние плавятся, поставляя в расплав отдельные молекулы, хотя возможна и самоионизация этих соединений, как в случае



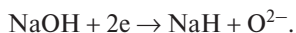
Из-за высокой концентрации анионных лигандов в расплавах солей могут образовываться комплексы, нестабильные в водном растворе, например $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{TiCl}_6]^{3-}$.

В расплавах могут протекать реакции разных типов, в том числе те, которые невозможны в водном растворе из-за взаимодействия реагентов с водой, например реакции получения фтора и активных металлов (весьма энергично взаимодействующих с водой). Электролиз расплавов солей — основной метод получения активных металлов.

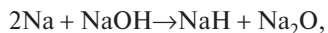
Например, при получении натрия из расплава его гидроксида суммарной полезной реакцией является реакция



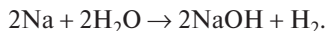
Наряду с этим могут протекать и побочные реакции, приводящие к снижению выхода по току натрия. На катоде возможно образование гидрида натрия



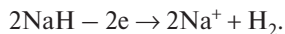
Кроме того, выделяющийся на катоде натрий способен растворяться в электролите и реагировать с ним



а также взаимодействовать с водой, образующейся при разряде OH^- -ионов на аноде



Гидрид натрия, в свою очередь, способен разряжаться на аноде с выделением водорода



В результате возможно образование в электролизере «гремучей» смеси.

Использование реакций в расплавах сопряжено с трудностями как экспериментального, так и теоретического характера. Продукты трудно прогнозировать без специальной информации о свойствах конкретных систем, часто их трудно

идентифицировать и выделить в индивидуальном состоянии (так как при охлаждении расплава могут образовываться трудноразделимые смеси, твердые растворы, возможно спекание частиц, взаимодействие их с материалом сосуда), требуется использование очень высоких температур и др. Поэтому в практикуме по неорганической химии реакции в расплаве обычно не используются.

4.8. ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА

Чтобы провести такое обоснование, необходимо предварительно познакомиться с теоретическими разделами данного руководства, а также в справочной и учебной литературе — со свойствами исходных веществ и продуктов реакции. Следует оценить природу реагентов (проанализировать, можно ли заменить исходные реагенты: взять соли с другими катионами, заменить соли натрия солями калия и т. п.), их устойчивость к действию атмосферных кислорода и влаги, устойчивость при повышенной температуре, склонность к гидролизу в водном растворе, а также природу растворителя, температуру, атмосферу (на воздухе или в инертной среде) синтеза. Обратить внимание на то, какие параметры должны соблюдаться строго, а в каких случаях возможны отклонения.

Необходимо оценить термодинамическую возможность реакции при стандартных условиях и повышенной температуре, ее обратимый или необратимый характер и возможность смещения равновесия в случае обратимых реакций. Если речь идет о реакциях образования труднорастворимых соединений в водных растворах, то вместо термодинамического расчета лучше привести значения произведения растворимости. (В случае неводных растворов это требование можно исключить, так как в справочниках могут отсутствовать необходимые данные.) Следует определить условия протекания реакции с необходимой скоростью.

С учетом перечисленного стоит оценить возможность получения индивидуального вещества или возможность его выделения из смеси (при наличии несложных методик, пригодных для этой цели), обосновать условия выделения основного продукта, необходимость его промывки (и на каком фильтре проводится промывка при необходимости), условия сушки и хранения. При объяснении полученного выхода продукта реакции надо предположить, на каких стадиях процесса возможны потери продукта.

Должны быть также проанализированы требования техники безопасности при работе с данными веществами и возможные осложнения при несоблюдении этих требований.

Кроме того, надо выяснить, какие из заданных условий проведения синтеза требуется соблюдать строго, а в каких случаях возможны отклонения и в какой мере это может сказаться на протекании реакций и характере синтезируемого продукта. Например, должна ли температура поддерживаться очень точно или небольшие колебания ее не повлияют на ход реакции, обязательны в качестве исходных реагентов соли с данным анионом или они могут быть заменены солями этого же металла, но с другими анионами.

При обосновании конкретных методик перечисленным выше факторам может уделяться неодинаковое внимание. Например, заранее известны термодинамиче-

ская возможность, высокая скорость и практическая необратимость реакций обмена в водном растворе, идущих с образованием малодиссоциирующих веществ. Именно поэтому нет необходимости детально обосновывать возможность их протекания. В ряде случаев термодинамическая характеристика реакций может быть затруднена из-за отсутствия справочных данных.

Пример обоснования. Синтез иодида свинца(II)

Поскольку иодид свинца(II) труднорастворим в воде ($ПР = 9,8 \cdot 10^{-9}$), для его получения можно использовать обменную реакцию, которая идет с большой скоростью при обычных условиях и практически необратима. Побочный продукт реакции (если реагентами являются соль свинца(II) и иодид щелочного металла) хорошо растворим в воде и легко отделяется от полученного PbI_2 .

Поскольку в водном растворе возможен гидролиз соли свинца(II) по катиону, используем подкисленный раствор средней концентрации и ведем синтез при комнатной температуре, без подогрева. В ходе реакции возможно неполное осаждение иодида свинца(II) за счет комплексообразования при избытке иодид-ионов и получения ионов $[PbI_3]^-$ и $[PbI_4]^{2-}$. Для предотвращения этого необходимо строго соблюдать стехиометрическое соотношение реагентов и приливать раствор иодида к раствору соли свинца(II).

Условия сушки определяются с учетом температуры плавления PbI_2 ($402\text{ }^{\circ}\text{C}$) и того, что при длительном нагревании соли на воздухе возможно образование примеси оксоиодида $Pb_2O_2I_2$.

Глава 5

МЕТОДИКИ СИНТЕЗОВ ДЛЯ ПРАКТИКУМА ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Приступая к выполнению работы, нужно:

- составить уравнения реакций синтеза вещества и произвести необходимые расчеты количества (массы, объема) реагентов;
- составить список реактивов, материалов, посуды и приборов для данного синтеза;
- собрать по схеме установку, используемую в синтезе;
- составить план исследования получаемого вещества, включая химическую идентификацию с помощью качественных реакций;
- уяснить правила безопасного ведения процесса и утилизации отходов.

На бланке выполнения работы следует:

- записать название синтеза и дату (даты) ее выполнения;
- привести справочные данные о свойствах получаемого вещества;
- записать уравнения всех химических реакций;
- изобразить схему используемой в работе установки;
- записать расчеты по стехиометрии реакций и сведения о реальных количествах (массе, объеме) реагентов и продуктов;
- сделать расчет практического выхода продукта;
- подробно описать наблюдаемые явления (особенно не совпадающие с ожидаемыми эффектами);
- дать описание результатов химической идентификации продукта синтеза с помощью качественных реакций.

5.1. СОЕДИНЕНИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ

Соляная кислота

Меры предосторожности. Какую опасность при работе с ними представляют хлороводород, концентрированные растворы соляной и серной кислот и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Для получения хлороводорода собирают прибор согласно схеме (рис. 24).

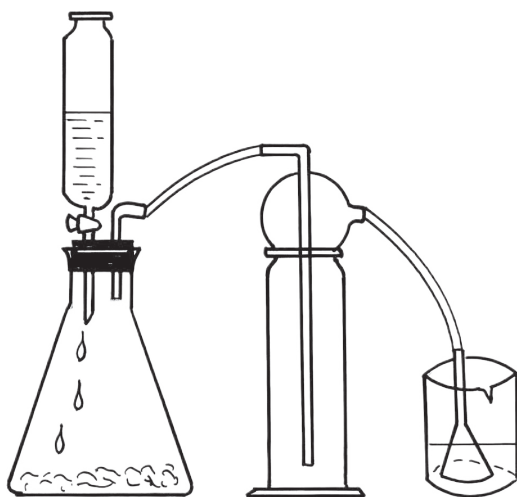


Рис. 24. Схема установки для получения соляной кислоты

В колбу помещают твердый хлорид натрия и к нему по каплям добавляют из воронки концентрированную серную кислоту.

Образующийся хлороводород через предохранительную склянку (*каково ее назначение?*) пропускают для поглощения в стакан с дистиллированной водой. Необходимо следить, чтобы воронка была погружена в жидкость на глубину 0,5 см. Стакан с раствором охлаждают. *Почему нужно охлаждать раствор?*

Если реакция взаимодействия хлорида натрия и серной кислоты замедляется, колбу с реакционной смесью нагревают.

Чтобы получить раствор соляной кислоты с плотностью 1,04–1,06 г/см³, хлороводород пропускают в течение часа. *Как измерить плотность кислоты?*

Исследование свойств полученного вещества. Проверьте реакцию среды раствора соляной кислоты. Составьте план исследования химических свойств соляной кислоты, согласуйте с преподавателем и проведите исследование.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о силе и окислительно-восстановительных свойствах соляной кислоты.

Как получают соляную кислоту в промышленности? Где она применяется?

***Иодоводородная кислота**

Меры предосторожности. Какую опасность представляют красный фосфор и концентрированная фосфорная кислота и каковы меры предосторожности при работе с этими веществами? Какую опасность представляет работа с системой, в которой создается пониженное давление? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при этом?

Перегонка веществ под уменьшенным давлением. Поскольку для получения иодоводородной кислоты используется метод отгонки при пониженном давлении, необходимо познакомиться с принципами создания пониженного давления (вакуума) и его измерения, а также с правилами работы с вакуумом.

Вакуум-перегонку применяют в тех случаях, когда вещества при обычном давлении имеют высокую температуру кипения или когда они при температуре кипения разлагаются. При уменьшении давления температура кипения веществ понижается, и становится возможной их отгонка без разложения.

В практикуме по неорганической химии используют вакуум, создаваемый с помощью водоструйного насоса (остаточное давление 600–1300 Па). Водоструйный насос подсоединяют к прибору через предохранительную склянку, чтобы избежать переброса воды из насоса в прибор, например при внезапном падении давления воды в водопроводе.

Перед выключением водоструйного насоса обязательно следует впустить в систему воздух через кран на предохранительной склянке.

Для перегонки собирают прибор согласно схеме (рис. 25). При сборке вакуумной системы весьма важно проверить, не имеет ли посуда трещин. Пришлифованные части прибора следует смазать специальной вакуумной смазкой или вазелином. Смазку наносят тонким слоем в небольшом количестве только на верхнюю часть шлифа, а затем ее равномерно распределяют по шлифу вращением шлифованных соединений.

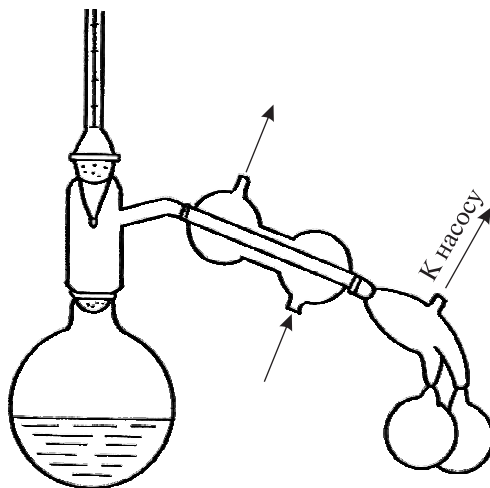


Рис. 25. Схема прибора для перегонки

Крепление колбы и холодильника в штативах не должно быть жестким, т. е. колба и холодильник должны легко поворачиваться в лапке, но не падать.

Термометр, показывающий температуру паров жидкости, должен быть помещен так, чтобы шарик ртути находился чуть ниже бокового отвода и полностью омывался парами.

К концу бокового отвода присоединяют холодильник. Вода поступает в холодильник по принципу противотока.

Холодильник соединяют с приемником посредством аллонжа-паука. Его применение дает возможность разделить фракции, не нарушая вакуума, каждую фракцию при этом собирают в отдельную колбу.

Перед началом работы проверяют прибор на герметичность, для чего соединяют его с водоструйным насосом и после нескольких минут работы насоса манометром замеряют остаточное давление в системе.

Перегонную колбу рекомендуется заполнять не более чем на 1/2 объема.

Для предотвращения перегрева жидкости перед началом перегонки в колбу помещают несколько центров кипения (обычно кусочки фарфора, лучше капилляры).

Скорость перегонки выбирают такую, чтобы в секунду стекали 1–2 капли жидкости. Только в этом случае по показанию термометра можно судить о температуре кипения перегоняемой фракции. При слишком интенсивной перегонке в колбе создается повышенное давление, и измеряемая температура не соответствует температуре кипения данной фракции. При перегонке чистого вещества температура кипения остается постоянной на протяжении всего процесса перегонки.

При работе под пониженным давлением необходимо использовать защитные очки и защитный экран (можно из оргстекла).

Методика синтеза. В реакционную колбу вносят насыщенный раствор иодида щелочного металла и 60 % фосфорную кислоту, взятую в 5-кратном избытке относительно вычисленного по уравнению реакции. Почему рекомендуется избыток кислоты?

К полученной смеси добавляют 0,1–0,2 г красного фосфора (какова его роль?) и несколько кусочков фарфора или несколько капилляров (с какой целью?). Реакционную смесь нагревают на водяной бане.

Температура отгонки воды и HI зависят от давления в системе. При показании манометра $(8,8–9,6) \cdot 10^4$ Па вода кипит и отгоняется при 40–55 °С. Ее собирают в одну из колбочек.

Далее температура паров поднимается постепенно, отгоняемая во вторую колбочку фракция представляет собою разбавленную иодоводородную кислоту. В интервале температур 75–85 °С собирают третью фракцию – концентрированный раствор HI.

Исследование свойств полученного вещества. Небольшое количество раствора HI оставьте на свету. Что при этом наблюдается?

Испытайте отношение полученного раствора к металлам, растворам перманганата калия, нитрита калия, пероксида водорода, хлорной и бромной воде.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости, кислотных и окислительно-восстановительных свойствах иодоводородной кислоты.

Приведите обоснование наличия окислительно-восстановительных свойств с учетом величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих иодид-ионы, и степени окисления атома иода в иодоводородной кислоте.

Как можно объяснить, что иодоводородная кислота сильнее хлороводородной?

Хлоро-, бром- и иодоводородная кислоты

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с кислотами?

Методика синтеза. Синтез ведется с использованием метода ионного обмена. Готовят 50 см³ 0,1 М раствора галогенида щелочного металла.

Полученный раствор переносят в стакан объемом 100 см³ и добавляют к нему 30 г катионита, взвешенного во влажном состоянии. *Можно ли изменить объем и концентрацию раствора, количество катионита?*

Полученную смесь перемешивают с помощью магнитной мешалки до достижения постоянного значения рН раствора. Измерение рН с точностью до 0,1 ведут на рН-метре, отбирая для этого через каждые 15 мин с помощью пипетки по 5 см³ раствора и добавляя к нему 20 см³ воды.

После достижения постоянного рН раствор отфильтровывают от ионита (последний сдают лаборанту) и вычисляют концентрацию полученного раствора кислоты.

Концентрацию раствора определяют также методом титрования. Сопоставьте полученные результаты.

Исследование свойств полученного вещества. Самостоятельно составьте план исследования свойств полученной кислоты, согласуйте его с преподавателем и в соответствии с планом проведите исследование. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о силе и окислительно-восстановительных свойствах полученной кислоты.

Как можно получить хлоро-, бром- и иодоводородную кислоты другими способами? Проанализируйте возможности осуществления в этих целях реакций прямого синтеза, гидролиза галогенсодержащих соединений, обменной реакции «галогенид плюс другая кислота».

Гексагидрат хлорида алюминия

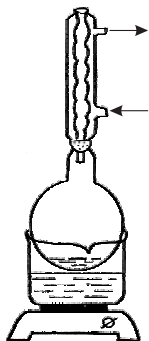


Рис. 26. Схема установки для получения гексагидрата хлорида алюминия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная соляная кислота, хлороводород, водород и каковы меры предосторожности при работе с этими веществами?

Методика синтеза. В колбу помещают необходимый объем 20–25 % раствора соляной кислоты и вносят рассчитанное количество алюминия (гранулы или стружку). При этом не рекомендуется (*почему?*) использовать порошок алюминия. Кислота берется с пятикратным избытком относительно рассчитанного количества.

Вначале растворение ведут при комнатной температуре, а затем в колбу вставляют обратный холодильник (рис. 26) и нагревают реакционную смесь при 70–80 °С до полного растворения металла.

Определяют среду полученного раствора. *Как это можно сделать?* Если $\text{pH} > 6$, раствор подкисляют соляной кислотой (*для чего?*), упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и охлаждают. В случае медленного выделения кристаллов охлажденный раствор насыщают сухим хлороводородом. *Почему? Как получают хлороводород?*

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*), отжимают между листами фильтровальной бумаги, сушат в эксикаторе над серной кислотой, взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с заранее подобранной пробкой. *Можно ли предложить другой способ сушки гексагидрата хлорида алюминия?* Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Проведя соответствующие качественные реакции, установите наличие в полученном соединении Cl^- -ионов.

Определите pH водного раствора. Испытайте отношение хлорида алюминия к действию небольших количеств и избытка растворов щелочи и аммиака, растворов карбоната и сульфида щелочного металла, поведение при нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости и термической устойчивости соли.

Какие вещества называют кристаллогидратами? Напишите координационную формулу полученного кристаллогидрата и назовите соль в соответствии с номенклатурой координационных соединений. Каков характер связей, за счет которых молекулы воды связаны в кристаллогидратах? Какую структуру имеет безводный хлорид алюминия?

Можно ли и как осуществить превращение $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

Дигидрат хлорида меди(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют оксиды азота, концентрированные растворы соляной и азотной кислот и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами? Каковы меры первой помощи при отравлении оксидами азота, при ожоге концентрированными кислотами?

Методика синтеза. Вычисленное количество 20 % раствора соляной кислоты помещают в фарфоровую чашку и добавляют примерно 1/7 от этого объема азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). *Зачем берется азотная кислота? Почему не указано ее точное количество?*

В смесь кислот осторожно вносят рассчитанное количество медных стружек или мелко нарезанной медной проволоки. Смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения оксидов азота. *Почему для нагревания рекомендуется водяная баня?*

Если реакция замедляется из-за образования в реакционной смеси твердого осадка соли, добавляют в эту смесь немного воды (осторожно!).

По окончании реакции раствор (*как его определить?*) фильтруют, фильтрат упаривают (*на чем?*) до начала кристаллизации и охлаждают. *Почему упаривать следует в вытяжном шкафу?*

Выпавшие кристаллы отделяют от раствора (*как это сделать?*), промывают небольшими порциями охлажденного спирта (*почему нельзя промывать водой?*) и сушат между листами фильтровальной бумаги (*почему рекомендуются такие условия сушки?*). Полученное вещество взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте, что происходит с дигидратом хлорида меди(II) при хранении на воздухе, при нагревании. Внесите в пламя спиртовки проволочку, смоченную раствором этой соли. Что наблюдается? Определите pH раствора полученной соли (*как это сделать?*). Отличается ли окраска раствора от окраски твердой соли?

Испытайте отношение хлорида меди к действию растворов нитрата серебра, сульфида, иодида и карбоната щелочного металла, небольших количеств и избытка растворов щелочи и аммиака. Проверьте наличие в полученном продукте примеси нитрата меди(II).

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости, гидролизуемости и окислительно-восстановительных свойствах хлорида меди, о способности атомов меди(II) выступать в качестве комплексообразователя.

Приведите обоснование наличия окислительно-восстановительных свойств, исходя из значений окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих ионы Cu^{2+} .

Каков характер связей, осуществляющих связывание молекул воды в кристаллогидратах? Известны ли кристаллогидраты хлорида меди(II) с другим содержанием воды?

Тетрагидрат хлорида марганца(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляет концентрированная соляная кислота и каковы меры предосторожности при работе с этим веществом? Каковы меры первой помощи при попадании на кожу концентрированной соляной кислоты?

Методика синтеза. В фарфоровую чашку помещают необходимое количество оксида марганца(IV) и пятикратное относительно вычисленного количество концентрированной соляной кислоты. *Почему рекомендуется избыток соляной кислоты?*

Смесь нагревают на песчаной бане. По окончании реакции (*как его определить?*) полученный раствор фильтруют для отделения примесей (*как проводят фильтрацию?*).

В случае необходимости раствор подкисляют (*с какой целью?*) соляной кислотой, затем упаривают на водяной бане до появления тонкой пленки кристаллов на поверхности раствора и охлаждают.

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*), отжимают между листами фильтровальной бумаги, сушат непродолжительное время в эксикаторе над концентрированной серной кислотой (*почему рекомендуются такие условия сушки?*) и взвешивают. Полученные кристаллы переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. С помощью качественных реакций определите наличие в синтезированной соли ионов Cl^- и Mn^{2+} . Для обнаружения ионов Mn^{2+} используйте реакцию образования сульфида марганца(II), имеющего характерную телесно-розовую окраску.

Определите pH раствора хлорида марганца. Испытайте его отношение к разбавленным и концентрированным серной и азотной кислотам, растворам щелочи и аммиака на воздухе, диоксиду свинца в присутствии серной кислоты, раствору карбоната натрия, а также поведение тетрагидрата хлорида марганца(II) при нагревании на воздухе.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости соли, ее термической устойчивости, окислительно-восстановительных свойствах.

Приведите обоснование наличия восстановительных (или окислительных) свойств, используя значения окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих соединения Mn(II) в разной среде.

Как связаны молекулы воды в кристаллогидрате? Известны ли кристаллогидраты хлорида марганца с другим содержанием воды?

Иодиды аммония и калия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют иод и аммиак и какие меры предосторожности необходимы при работе с этими веществами?

Методика синтеза 1

Иодид аммония. Собирают прибор согласно одной из схем (рис. 27).

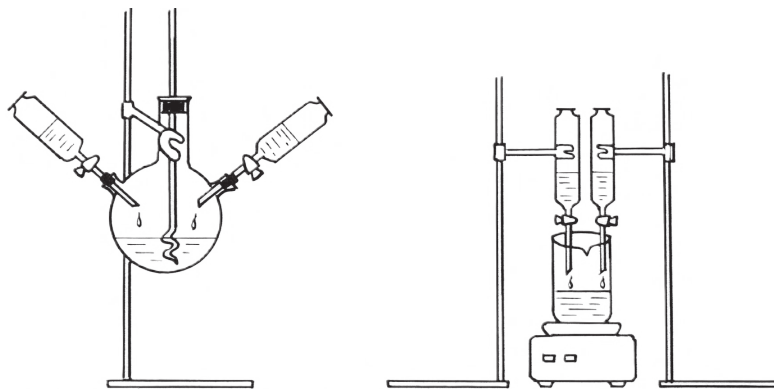


Рис. 27. Схемы установок для синтеза иодидов

В трехгорлую колбу или стакан помещают рассчитанное количество измельченного иода и воду. Вещества берут в массовом отношении 1 : 5.

К смеси одновременно из двух капельных воронок добавляют при постоянном перемешивании 20 % раствор аммиака и 30 % раствор пероксида водорода. Аммиак берут в молярном отношении к иоду 5 : 1. Раствор пероксида водорода добавляют до полного исчезновения окраски, не восстанавливающейся при хранении раствора в течение 10–15 мин. *Чем обусловлена окраска раствора?*

Раствор упаривают на водяной бане до 1/4 первоначального объема, следя за тем, чтобы образующиеся на стенках чашки кристаллы иодида аммония не перегревались. *Почему?*

Раствор охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора, промывают на фильтре 2–3 раза этиловым спиртом и сушат в вакуум-эксикаторе. *Почему рекомендуется такой способ сушки?*

Кристаллы взвешивают и переносят в чистую сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

***Методика синтеза 2**

Количества исходных веществ вычисляют, имея в виду, что при взаимодействии железа с иодом в водном растворе образуется смешанная соль $\text{FeI}_2 \cdot 2\text{FeI}_3$ с суммарной формулой Fe_3I_8 .

В колбу вносят иод, железо и воду, взятые в массовом отношении 1 : 1 : 20. Избыток железа относительно стехиометрического количества рекомендуется в связи с тем, что железо реагирует медленно и трудно добиться его полного связывания.

Если берут железные стружки, то их предварительно выдерживают несколько минут в 10 % растворе серной кислоты для удаления с поверхности ржавчины, а затем промывают водой.

Смесь иода, железа и воды нагревают в колбе с обратным холодильником (см. рис. 26) при 60 °С (воздушная баня) до полного связывания иода. *Почему не следует нагревать при более высокой температуре?*

После окончания реакции (*как можно судить об этом?*) раствор осторожно сливают с непрореагировавшего железа, доводят до кипения и при перемешивании небольшими порциями добавляют к нему 10 % раствор карбоната калия при синтезе иодида калия или твердый карбонат аммония при синтезе иодида аммония. Карбонат берут в молярном отношении к исходному количеству иода 1 : 1.

Какие реакции протекают при этом? Почему практически невозможно вычислить количество необходимого карбоната?

После непродолжительного кипячения дают возможность образующемуся осадку отстояться (*каков цвет и состав осадка?*) и проверяют раствор на полноту осаждения из него ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . *Какие вещества являются реактивами на ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} ? Как взять пробы раствора?*

Если полнота осаждения ионов железа не достигнута, к раствору добавляют следующую порцию карбоната и нагревают. Следят, чтобы при кипячении объем раствора оставался примерно постоянным. *Как можно достичь этого?*

Если ионы железа из раствора практически осаждены, раствор отфильтровывают, осадок на фильтре промывают 2–3 раза горячей водой и промывные воды соединяют с фильтратом.

Фильтрат упаривают на водяной бане до появления на его поверхности тонкой пленки кристаллов. При синтезе иодида аммония упаривание ведут при температуре не выше 80 °С. *Почему? Как можно поддерживать такую температуру?*

В ходе упаривания в раствор периодически добавляют по несколько капель концентрированного раствора аммиака. В случае окрашивания раствора (*какой процесс может привести к появлению окраски?*) в него можно внести 1 г активированного угля и нагреть смесь в течение 10 мин до температуры 80 °С. *Почему окраска при этом исчезает?*

Прозрачный раствор охлаждают до 0 °С. Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора (*как это достигается?*) и сушат. *Какие условия рекомендуются для сушки иодида калия и иодида аммония?*

Полученное вещество взвешивают и переносят в чистую сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Рассмотрите под микроскопом форму кристаллов. Для этого поместите на предметное стекло микроскопа каплю насыщенного раствора соли.

Испытайте, что происходит с иодидом при хранении на воздухе, при нагревании. Чем объяснить появление при этом желтоватой окраски вещества? Испытайте отношение полученного вещества к воде, разбавленным и концентрированным серной и азотной кислотам; раствору пероксида водорода, подкисленным растворам перманганата и дихромата калия. Определите pH раствора иодида аммония.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о наличии у ионов калия или аммония окислительно-восстановительных свойств. Приведите обоснование наличия этих свойств, используя значения окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих иодид-ионы и учитывая степень окисления атомов иода в иодиде. Охарактеризуйте условия хранения вещества.

***Иодид висмута**

Меры предосторожности. Какую опасность представляют иод, соединения висмута и концентрированная соляная кислота и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Иодид висмута получают через стадии восстановления иода до иодида с помощью хлорида олова(II) и последующей обменной реакции между иодид-ионами и ионами висмута(III).

В стакане или колбе растворяют вычисленное количество хлорида олова(II) в минимальном количестве воды, предварительно подкисленной (*почему?*) соляной кислотой. *Почему для растворения берут минимальное количество воды?*

Поскольку в данном синтезе большой избыток соляной кислоты, особенно концентрированной, нежелателен (*почему?*), на всех стадиях работы используют минимально необходимые количества ее.

В полученный раствор или суспензию небольшими порциями при перемешивании вносят вычисленное количество предварительно измельченного иода. *За счет чего может образоваться суспензия при растворении хлорида олова(II)? Почему она не мешает дальнейшему ходу синтеза?*

Если реакция не идет, дополнительно добавляют в реакционную смесь соляную кислоту. После окончания реакции взаимодействия иода и хлорида олова(II) (*как определить ее конец?*) к полученному раствору по каплям при перемешивании приливают (см. рис. 27) рассчитанное количество прозрачного насыщенного раствора хлорида висмута. *Как получить такой раствор, если растворимые соли висмута подвергаются гидролизу?*

Через некоторое время после сливания растворов выпадают кристаллы иодида висмута. Если эти кристаллы не выпадают, в отдельной пробирке надо проверить,

как поведет себя раствор при сильном разбавлении водой. *В каком случае и почему разбавление может вызвать образование осадка?*

Выделившиеся кристаллы иодида отделяют от маточного раствора (как это осуществить?) и сушат между листами фильтровальной бумаги. *Почему рекомендуются такие условия сушки?*

Полученное вещество взвешивают и переносят в чистую сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте, как ведет себя вещество при хранении на воздухе, при нагревании, испытайте отношение вещества к действию воды, концентрированных серной, соляной и азотной кислот, щелочи, действию пероксида водорода, подкисленных растворов перманганата и дихромата калия.

Приведите обоснования наличия окислительно-восстановительных свойств с учетом степени окисления атомов иода в иодиде и величины окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих иодид-ионы. Охарактеризуйте условия хранения вещества.

Хлорат калия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют хлор, твердая щелочь и ее концентрированный раствор, концентрированная соляная кислота, хлорат калия? Каковы меры предосторожности при работе с каждым из этих веществ?

Методика синтеза. Собирают прибор в соответствии со схемой (рис. 28). В стакан помещают вычисленное количество 50 % раствора гидроксида калия. *Как следует взвешивать твердую щелочь?*

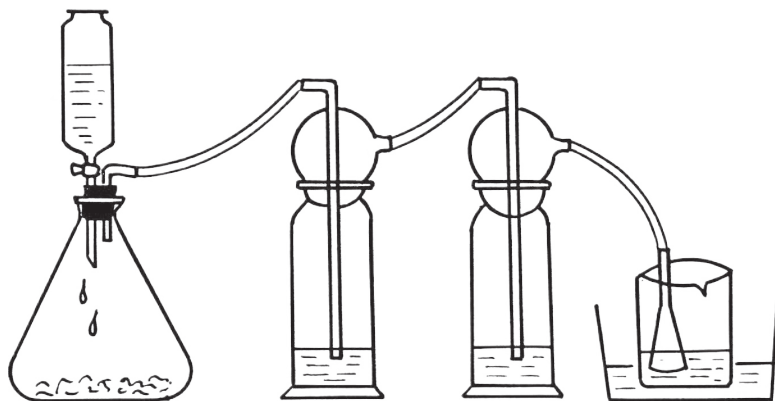


Рис. 28. Схема прибора для синтеза хлората калия

В горячий раствор щелочи в течение 20–30 мин пропускают ток очищенного хлора (как получают хлор?).

Температуру в ходе реакции поддерживают в интервале 60–70 °С. *Как это можно сделать? Почему рекомендуется проводить реакцию при повышенной температуре? От каких примесей очищают хлор? Почему не требуется осушка хлора?*

Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора, пользуясь стеклянным фильтром. *Как ускорить этот процесс? Почему рекомендуется использовать стеклянный фильтр? Как различаются по пористости стеклянные фильтры?*

Осадок промывают на фильтре небольшими порциями ледяной воды. *Почему вода должна быть охлажденной и рекомендуется ее небольшое количество?* Промытый осадок переносят в фарфоровую чашку или чашку Петри и сушат при 100–105 °С (*почему нельзя сушить на бумаге?*).

На какой стадии синтеза отделяется хлорид калия, образующийся в смеси с хлоратом?

Полученное вещество взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте, что происходит с веществом при нагревании в присутствии небольших количеств оксида марганца(II) (катализатор) и без него. Как доказать, что при этом образуются различные продукты?

Испытайте отношение полученного вещества к действию воды, разбавленных и концентрированных растворов соляной и серной кислот, раствора щавелевой кислоты, подкисленных растворов иодида калия и соли марганца(II).

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. Какие из наблюдаемых эффектов обусловлены проявлением окислительных свойств хлората калия? Приведите обоснование его окислительно-восстановительных свойств исходя из значений окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих хлорат-ионы. Как зависят эти свойства от среды раствора?

Напишите структурную формулу хлорат-иона и оцените его пространственную конфигурацию. Где применяется хлорат калия?

***Демонстрационный эксперимент.** Опыты проводятся только в присутствии преподавателя! Предусмотрите меры предосторожности, учитывая, что хлорат калия образует сильновзрывчатые смеси. Каждый проводимый опыт прокомментируйте.

Осторожно смешайте тонкой лучиной на листе глянцевой бумаги очень небольшие количества (10–20 мг) хлората калия и сахарной пудры. Смесь насыпьте на керамическую плитку. Нанесите на нее из пипетки 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Что происходит? Выполняя опыт, соблюдайте осторожность, чтобы разлетающиеся брызги не попали на экспериментатора и окружающих.

В пробирку объемом 5–10 см насыпьте хлорат калия массой 0,5 г. Пробирку укрепите в штатив. Под пробирку подставьте чашку с сухим песком. Расплавьте хлорат калия. Пинцетом бросьте в расплавленный KClO_3 кусочек (с пшеничное зерно) древесного угля. Что наблюдается? После сгорания угля в ту же пробирку бросьте кусочек серы.

На листе бумаги сделайте рисунок насыщенным раствором хлората калия, высушите лист и осторожно подожгите в одной точке рисунка. Что наблюдается?

В ступку положите 2–3 кристаллика хлората калия и 1–2 крупинки серы. Руку, держащую пестик, оберните полотенцем. Наденьте очки. Очень осторожно разотрите пестиком. Что наблюдается?

Бромат калия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют хлор, концентрированная соляная кислота, твердые щелочи и их концентрированные растворы и каковы меры безопасности при работе с каждым из этих веществ?

Методика синтеза. К вычисленному количеству 10 % раствора бромида калия в стакане добавляют трехкратное, относительно необходимого по уравнению реакции, количество твердого гидроксида калия (*каковы правила его взвешивания?*) и пропускают (см. рис. 28) в течение 20–25 мин ток очищенного хлора.

От каких примесей в данном случае очищают хлор? Почему не предусмотрена осушка хлора? Почему рекомендуется брать избыток щелочи? Как можно определить конец реакции? Как утилизировать избыток хлора? Чем объяснить возможное появление окраски раствора?

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора и промывают небольшим количеством охлажденной воды, пользуясь стеклянным фильтром. *Как ускорить этот процесс? Как различаются стеклянные фильтры по пористости?*

Если кристаллы имеют слабую окраску, их промывают 1–2 % раствором гидроксида калия. *За счет какой химической реакции окраска при этом исчезает? Сушат кристаллы при 80–85 °С или при комнатной температуре на воздухе, взвешивают и переносят в чистую сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.*

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте, что происходит с веществом при нагревании, отношение вещества к действию воды, разбавленных и концентрированных серной и соляной кислот, растворов бромида и сульфида щелочного металла, раствора пероксида водорода.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о наличии у бромата калия окислительно-восстановительных свойств. Приведите обоснование наличия этих свойств с учетом степени окисления атома брома в бромат-ионе и значений окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих бромат-ионы. Как зависят эти свойства от среды раствора?

Напишите структурную формулу бромат-иона и оцените его пространственную конфигурацию.

***Демонстрационный эксперимент.** Проводите в присутствии преподавателя. Каждый опыт прокомментируйте.

1. В больших демонстрационных пробирках, укрепленных в штативе, на фоне экрана или с использованием подсветки продемонстрируйте реакции взаимодействия в растворе бромата калия с пероксидом водорода, иодом и сульфидом щелочного металла. В случае необходимости растворы подкислите.

2. Для опыта возьмите небольшие (возможен взрыв!) количества (порядка миллиграмма) бромата и опыты проводите в защитных очках. Возьмите несколько кристалликов бромата калия и несколько крупинок серы. Осторожно перемешайте, перенесите в ступку и осторожно (!) измельчите пестиком. Что наблюдается?

***Иодноватая кислота**

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированные азотная кислота и пероксид водорода, оксиды азота, иод и какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Иодноватую кислоту получают при взаимодействии иода, концентрированной «дымящей» азотной кислоты (плотность = 1,5 г/см³) и 30 % пероксида водорода, взятых в массовом отношении 1 : 10 : 4.

Рассчитанное количество предварительно измельченного иода помещают в широкогорлую колбу и приливают к нему примерно половину необходимых объемов азотной кислоты и пероксида водорода.

Смесь осторожно подогревают на водяной бане до температуры 60 °С. При этом ее следует перемешивать с помощью стеклянной палочки или осторожно встряхивая колбу. Во избежание возгонки иода колбу с реакционной смесью можно прикрыть другой колбой с холодной водой, а затем, собрав сублимировавшийся на холодной поверхности иод, вернуть его в реакционную смесь.

Когда процесс растворения иода в смеси замедлится, в реакционную смесь вносят оставшуюся часть азотной кислоты и пероксида водорода и повторяют операцию нагревания и перемешивания смеси.

Для удаления из смеси образующихся оксидов азота рекомендуется пропускать через нее струю воздуха.

После полного растворения иода раствор из колбы переносят в чашку и упаривают досуха на водяной бане. Полученный осадок кроме иодноватой кислоты может содержать ее ангидрид (*почему он может образоваться?*).

Осадок растворяют в концентрированной азотной кислоте, количество которой подбирают опытным путем. Выбор азотной кислоты в качестве растворителя обусловлен тем, что при кристаллизации из водного раствора велики потери иодноватой кислоты из-за ее хорошей растворимости в воде.

Затем раствор быстро охлаждают до 0 °С.

Полученный осадок отделяют на стеклянном фильтре, промывают очень малым количеством охлажденной воды и сушат в эксикаторе над твердым гидроксидом натрия.

Сухое вещество переносят в чистую сухую и заранее взвешенную пробирку с пробкой. Взвешивают, определяют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте, что происходит с ним при нагревании. Определите среду его раствора.

Испытайте отношение раствора полученного вещества к действию цинка, растворов сульфида, иодида и нитрита щелочного металла, соли серебра. Приведите обоснование наличия окислительно-восстановительных свойств, используя значения редокс-потенциалов систем, содержащих соединения иода(V) в разной среде. С учетом этих значений сопоставьте свойства иодноватой кислоты и ее солей.

Напишите структурные формулы молекулы иодноватой кислоты и иодат-иона и оцените их пространственную конфигурацию.

Иодат калия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют иод, хлор, хлорат калия и каковы меры предосторожности при работе с каждым из этих веществ?

Методика синтеза. В нагретый в чашке (на водяной бане) 15 % раствор хлората калия, взятый в 10 % избытке относительно рассчитанного количества (*почему берется избыток?*), небольшими порциями вносят предварительно измельченный в ступке иод.

После того как весь иод растворится, необходимо прокипятить полученный раствор до полного удаления хлора. *За счет какой реакции он образуется? Где следует кипятить раствор?*

Полученный раствор охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*), промывают на фильтре 2 % раствором гидроксида калия для нейтрализации частично образующейся в данных условиях кислой соли $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ и сушат при 30–40 °С.

Полученное вещество взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от рассчитанного по уравнению реакции.

Исследование свойств полученного вещества. Определите, что происходит с веществом при нагревании. Испытайте отношение его к воде (определите pH раствора), действию разбавленных и концентрированных серной, азотной, соляной кислот, пероксида водорода, щавелевой кислоты, подкисленных растворов иодида и сульфида щелочного металла.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости, термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах иодата.

Приведите обоснование наличия окислительных свойств с учетом степени окисления атомов иода в иодате и величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих иодат-ионы. Как зависят эти свойства от среды раствора?

Напишите структурную формулу иодат-иона и оцените его пространственную конфигурацию.

***Демонстрационный эксперимент.** Проводите в присутствии преподавателя. Каждый опыт прокомментируйте.

1. В больших демонстрационных пробирках, укрепленных в штативе, на фоне экрана или с использованием подсветки продемонстрируйте реакции взаимодействия иодата калия с пероксидом водорода, иодидом и сульфидом щелочного металла. В случае необходимости растворы подкислите.

2. Несколько кристалликов (не более 4–5) иодата калия и серы поместите в сухую ступку и осторожно (возможен взрыв!) разотрите пестиком.

***Дигидропериодат бария**

Меры предосторожности. Какую опасность представляют хлор, твердая щелочь, концентрированная азотная и соляная кислоты и каковы меры предосторожности при работе с каждым из этих веществ?

Методика синтеза. Синтез дигидропериодата бария ведется через стадию получения дигидропериодата натрия. Это вещество можно получить, окисляя хлором нагретые до кипения смесь измельченного иода и 50 % раствора щелочи (иод и щелочь берутся в молярном отношении 1 : 10) или смесь насыщенного раствора иодата натрия и 50 % раствора щелочи (иодат и щелочь берут в стехиометрическом отношении).

Через смесь пропускают (см. рис. 28) сильную струю хлора. *От каких примесей очищают хлор в данном случае? Почему не предусмотрена его осушка?*

При образовании в стакане объемистого осадка дигидропериодата, мешающего равномерному кипению жидкости, нагревание раствора прекращают и продолжают пропускать хлор до окончания реакции.

Смесь охлаждают, выпавший осадок $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*), промывают холодной водой, сушат в сушильном шкафу при 80–100 °С, взвешивают.

Для получения $\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{IO}_6)_2$ из $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ последний помещают в стакан, добавляют к нему воду (в расчете на 1-молярный раствор этой соли), подкисляют концентрированной азотной кислотой (5 см³) для увеличения растворимости $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ и приливают необходимое количество насыщенного раствора нитрата бария.

Смесь нагревают в течение 1,5–2 ч при перемешивании, затем нейтрализуют небольшими порциями раствора гидроксида бария до pH = 7 (*как это сделать?*) и оставляют для кристаллизации.

Выпавший осадок промывают горячей водой путем декантации, отделяют от маточного раствора, сушат на воздухе, взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Определите, что происходит с веществом при нагревании, действии разбавленных и концентрированных растворов соляной, серной, азотной кислот, подкисленных растворов иодида и сульфида щелочного металла, нитрата серебра(I).

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости соли, ее окислительно-восстановительных свойствах. Приведите обоснование наличия окислительных свойств с учетом степени окисления атомов иода в периодате и величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих периодат-ионы.

Напишите структурные формулы иодной кислоты и периодат-иона и оцените их пространственную конфигурацию. Как можно объяснить различие в составе иодной и хлорной кислот, периодатов и перхлоратов?

*Иодная кислота

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная азотная кислота, оксиды азота и каковы меры предосторожности при работе с концентрированной азотной кислотой?

Методика синтеза. В фарфоровую чашку вносят определенную навеску дигидропериодата бария $\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{IO}_6)_2$ (см. предыдущий синтез), смачивают его водой и добавляют азотную кислоту ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), обеспечив полумольный избыток по сравнению с рассчитанным согласно уравнению реакции.

Полученную смесь нагревают в течение часа на водяной бане при 60–70 °С, затем охлаждают до 30–40 °С и осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр (*почему стеклянный?*).

Образовавшийся осадок представляет собой нитрат бария, нерастворимый в концентрированной азотной кислоте. Его промывают несколькими порциями концентрированной азотной кислоты.

Промывную жидкость соединяют с фильтратом и упаривают при 60–70 °С, отсасывая образующиеся пары с помощью водоструйного насоса (рис. 29) до появления кристаллов.

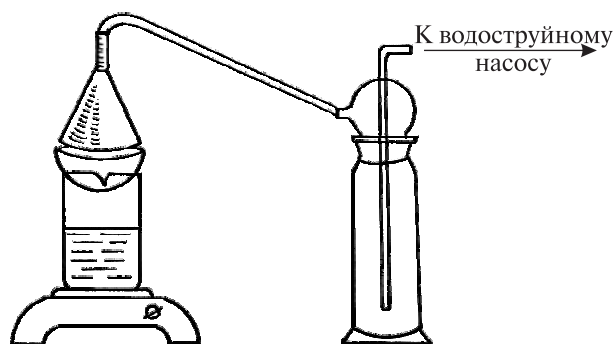


Рис. 29. Схема установки для упаривания раствора иодной кислоты

Поскольку раствор H_5IO_6 имеет тенденцию к пересыщению, отделять осадок следует лишь после достаточно длительного (~ 2 ч) выдерживания раствора при охлаждении.

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора и сушат при температуре 50°C и при пониженном давлении. *Как это осуществить?*

Полученное вещество взвешивают и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте, что происходит с полученным веществом при нагревании, его отношение к действию воды (определите pH раствора).

В полученный раствор внесите магний или цинк, карбонат натрия. Испытайте отношение иодной кислоты к действию растворов иодида, сульфида щелочно-го металла, нитрата серебра.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах кислоты. Приведите обоснование наличия окислительных свойств с учетом степени окисления атомов иода в иодной кислоте и величин окислительно-восстановительных потенциалов.

Напишите структурные формулы иодной кислоты и периодат-иона и оцените их пространственные конфигурации. Как можно объяснить различие в составе и силе иодной и хлорной кислот?

5.2. СОЕДИНЕНИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ

Октагидраты пероксидов бария и кальция

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированные растворы пероксида водорода и аммиака и каковы меры предосторожности при работе с каждым из них? Каковы меры первой помощи при ожоге пероксидом водорода, отравлении аммиаком?

Методика синтеза. Для проведения синтеза собирают прибор (см. рис. 27). В колбу или стакан помещают необходимое количество насыщенного раствора хлорида бария или кальция. *Как приготовить такой раствор?*

К этому раствору постепенно при постоянном перемешивании приливают пятикратное по сравнению с рассчитанным количество 30 % раствора пероксида водорода и 25 % раствор аммиака до слабощелочной реакции в полученной смеси. *Какова роль среды раствора? Как определить рН раствора?*

Смесь некоторое время перемешивают и дают отстояться.

Осадок отделяют и промывают водой, не содержащей углекислого газа (*как ее получить?*), сначала методом декантации, затем на фильтре до удаления хлорид-ионов. *Как определить отсутствие этих ионов в промывных водах?*

Осадок сушат при 50–70 °С, осторожно разминая при этом образующиеся комочки. Высушенный продукт помещают в заранее взвешенную сухую пробирку и плотно закрывают ее пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте отношение полученного вещества к действию раствора серной кислоты, подкисленного раствора перманганата калия, раствора иодида калия, иодной воды.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах полученного пероксида. Какова его термическая устойчивость?

Какова структура пероксидов кальция и бария? Где применяются пероксиды?

*Оксид серы(IV) жидкий

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная и разбавленная серная кислота, сернистый газ и каковы меры предосторожности при работе с этими веществами? Каковы меры первой помощи при ожогах серной кислотой, отравлении сернистым газом?

Методика синтеза. Собирают прибор согласно схеме (рис. 30). Газообразный оксид серы(IV) получают, используя твердый сульфит и ~ 70 % раствор серной кислоты. *Почему не рекомендуется более концентрированная кислота?*

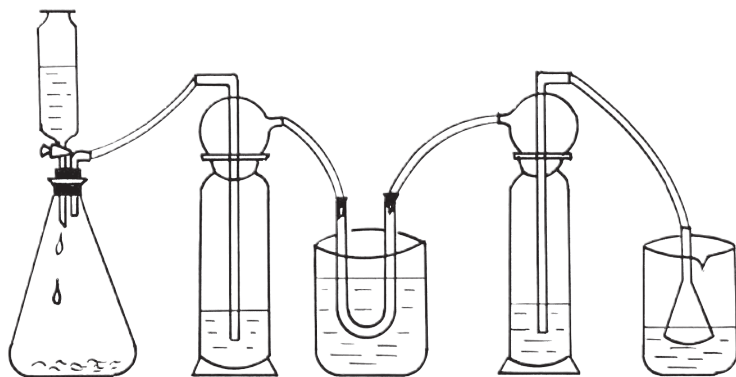


Рис. 30. Схема установки для получения жидкого оксида серы(IV)

Полученный газ осушают (*какое вещество можно использовать в качестве осушителя?*) и пропускают через U-образный приемник, погруженный в охлаждающую смесь, температура которой должна быть $< -10^{\circ}\text{C}$. Какую смесь можно использовать для этой цели? Что собирается в приемнике?

Остатки газообразного оксида серы(IV) поглощаются с помощью раствора щелочи.

Исследование свойств полученного вещества. Составьте план исследования химических свойств полученного вещества с учетом его устойчивости при комнатной температуре, кислотно-основного характера и окислительно-восстановительных свойств. Согласуйте этот план с преподавателем и проведите исследование.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. Сопоставьте окислительную и восстановительную способности вещества в водном растворе по величинам соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов. Напишите структурную формулу молекулы оксида серы(IV) и оцените ее пространственную конфигурацию.

Гептагидрат сульфита натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с муфельной печью?

Методика синтеза. В процессе работы следует по возможности предохранять сульфит от действия воздуха.

Вычисленное количество безводного сульфата натрия тщательно растирают в ступке и смешивают с измельченным углем, взятым в 10-кратном избытке относительно рассчитанного по уравнению реакции (при отсутствии безводной соли декагидрат сульфата натрия помещают в фарфоровую чашку или тигель и осторожно нагревают при температуре $\sim 100^{\circ}\text{C}$ до полного обезвоживания). *Почему рекомендуется избыток угля?*

Смесь переносят в тигель, который помещают в муфельную печь, и прокаливают при температуре $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ в течение двух часов.

Охлажденные продукты прокаливания обрабатывают водой до полного растворения соли. Раствор отфильтровывают от непрореагировавшего угля (*как это сделать?*), переносят в фарфоровую чашку, упаривают на водяной бане до появления на поверхности тонкой пленки кристаллов, охлаждают и оставляют кристаллизоваться.

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*) и сушат при температуре $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ (*почему?*). Вещество взвешивают и переносят в чистую сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте, что происходит с полученным веществом на воздухе и при нагревании. Проведите качественные реакции на сульфат- и сульфид-ионы в продукте прокаливания.

Испытайте отношение вещества к воде (*каково значение pH его раствора?*), действию азотной кислоты, иодной и бромной воды, подкисленных растворов перманганата, дихромата, сульфида и иодида калия.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании наблюдаемых результатов сделайте вывод о гидролизуемости,

термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах соли. Приведите обоснование этих свойств, используя значения потенциалов окислительно-восстановительных систем, содержащих сульфит-ионы, и приняв во внимание степень окисления атомов серы в сульфит-ионах. Как зависят эти свойства от среды раствора?

Напишите структурную формулу сульфит-иона и оцените его пространственную конфигурацию.

Декагидрат и гептагидрат сульфата натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляет концентрированная серная кислота? Какие правила следует соблюдать при смешивании концентрированной серной кислоты с водой? Каковы меры первой помощи при ожогах серной кислотой? Как избежать возможного выброса реакционной смеси при проведении реакции взаимодействия карбоната натрия с серной кислотой?

Методика синтеза. Для получения декагидрата сульфата натрия к определенному количеству насыщенного при комнатной температуре карбоната натрия (*как приготовить этот раствор?*) небольшими порциями добавляют 1 М раствор серной кислоты (*как его приготовить?*) до слабокислой реакции (*как определить реакцию?*).

О чем свидетельствует слабокислая реакция среды? Какую среду и почему имел исходный раствор карбоната натрия? Почему среда не должна быть сильно кислой?

Полученный раствор нагревают до кипения, а затем упаривают досуха. Как следует вести упаривание?

К полученной соли добавляют воду в расчете 11–12 моль воды на 1 моль соли. *Почему рекомендуется такое соотношение веществ?* Смесь нагревают до полного растворения соли и полученный раствор охлаждают.

Образовавшийся осадок отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*) и сушат между листами фильтровальной бумаги. *Как осуществить эту операцию? Почему рекомендуются такие условия сушки?*

Вещество быстро взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Хранят декагидрат сульфата натрия в плотно закрытых склянках.

При получении гептагидрата сульфата натрия готовят насыщенный при 32 °С раствор сульфата натрия в воды. стакан с этим раствором помещают в термостат и выдерживают в нем примерно 20–30 мин при 32 °С (температура кристаллизации гептагидрата). Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*) и сушат между листами фильтровальной бумаги. Почему рекомендуются такие условия сушки? Высушенное вещество взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Рассмотрите под микроскопом форму кристаллов гептагидрата и декагидрата сульфата натрия. Проведите качественную реакцию на сульфат-ионы.

Внесите кристаллик соли в пламя спиртовки и наблюдайте окрашивание пламени, характерное для соединений натрия.

Испытайте, что происходит с веществом при хранении его на воздухе, при нагревании. Чем объясняется легко протекающий процесс дегидратации соли? Как связана вода в кристаллогидрате? Испытайте отношение вещества к воде. Определите pH раствора.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости соли, термической устойчивости кристаллогидрата.

Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате. Прокаливают до постоянной массы фарфоровый тигель, взвешивают его с точностью до 0,01 г. Помещают в тигель примерно 1 г мелко растертого кристаллогидрата и вновь взвешивают. По разности вычисляют массу взятого кристаллогидрата. Взвешенный с веществом тигель помещают на песчаную баню, чтобы тигель на 3/4 своей высоты был погружен в песок, и рядом укрепляют термометр так, чтобы конец его находился на уровне дна тигля.

Баню нагревают вначале осторожно, не допуская выброса вещества, до температуры, которая ниже температуры разложения безводной соли, и прокаливают тигель в течение 20–30 мин. Горячий тигель вынимают щипцами, помещают в эксикатор для охлаждения и затем взвешивают. Чтобы убедиться в полноте удаления воды, операцию повторяют (вновь помещают тигель в песчаную баню, нагревают 10–15 мин и после охлаждения взвешивают) до тех пор, пока при двух последовательных взвешиваниях масса не будет различаться более чем на 0,01 г. По результатам вычисляют число молей воды в одном моле кристаллогидрата.

Гептагидрат сульфата железа(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная серная кислота, соединения железа(II)? Какие правила следует соблюдать при приготовлении разбавленного раствора серной кислоты?

Методика синтеза. При слабом нагревании (*как его осуществить?*) в 25 % растворе серной кислоты (взять с пятикратным избытком относительно рассчитанного количества) растворяют взвешенное количество порошка железа. *Можно ли использовать в этом случае более концентрированную серную кислоту? Может ли разбавленная серная кислота окислять Fe до Fe(III)?*

После окончания реакции в случае необходимости раствор быстро фильтруют. Если среда раствора близка к нейтральной, раствор подкисляют. *Как определить реакцию среды?*

Кристаллизацию проводят либо в эксикаторе над серной кислотой, либо охлаждая раствор, предварительно упаренный на водяной бане в атмосфере инертного газа (CO_2 , N_2). Для этой цели над раствором в ходе его упаривания пропускают струю газа (удобно над чашкой с раствором укрепить опрокинутую достаточно большую воронку, соединенную с аппаратом, в котором получается газ). *Почему раствор сульфата железа(II) предохраняют от действия воздуха?*

Выпавшие кристаллы быстро отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*), промывают небольшим количеством охлажденной воды, затем этиловым спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги. Ускорить выпадение кристаллов из раствора можно путем введения в раствор безводного спирта.

Высушенное вещество взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах. Хранят вещество в плотно закрытой посуде.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Рассмотрите под микроскопом форму кристаллов. Для этого удобно нанести на предметное стекло микроскопа каплю насыщенного раствора.

Проведите качественные реакции на ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} . Определите, что происходит с веществом при его хранении и нагревании на воздухе. Испытайте отношение полученного вещества к воде (определите pH раствора), действию растворов щелочи, аммиака, бромной воды, подкисленного раствора перманганата калия.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости, термической устойчивости, окислительно-восстановительных свойствах соли.

Приведите обоснование наличия восстановительных (или окислительных) свойств с учетом значений потенциалов окислительно-восстановительных систем, содержащих соединения Fe(II). Как можно объяснить, что в отличие от серной кислоты сульфаты не проявляют окислительных свойств в растворе за счет S(VI)?

Напишите структурные формулы молекулы серной кислоты и сульфат-иона и оцените их пространственную конфигурацию.

Напишите координационную формулу полученного кристаллогидрата. Как связаны в нем молекулы воды?

Какое практическое применение находит гептагидрат сульфата железа? Каково его техническое название?

Гептагидрат сульфата кобальта(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляет концентрированная серная кислота? Каковы меры первой помощи при ожоге концентрированной серной кислотой? Как предотвратить возможный выброс реакционной смеси при действии кислоты на карбонат металла?

Методика синтеза. В стакан или колбу с отмеренным объемом 20 % раствора серной кислоты (взять с пятикратным избытком относительно рассчитанного по уравнению реакции) при постоянном перемешивании (*как это можно осуществить?*) небольшими порциями вносят взвешенное количество карбоната кобальта.

После окончания реакции в случае необходимости раствор фильтруют, а затем упаривают на водяной бане до появления на поверхности раствора тонкой пленки кристаллов. Среда упариваемого раствора должна быть слабокислой (*почему?*). *Как определить реакцию среды?*

Раствор охлаждают и оставляют для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как наиболее полно отделить кристаллы от маточного раствора?*), промывают небольшими порциями охлажденной воды и сушат при 40–50 °С. *Почему предлагается такая температура сушки? Как можно поддерживать такую температуру?*

Высушенное вещество взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет полученного вещества. Почему выделенные из водных растворов сульфат, нитрат, хлорид кобальта могут быть одинаковыми по цвету?

Рассмотрите под микроскопом форму кристаллов синтезированного вещества. Для этой цели удобнее брать не твердое вещество, а каплю его насыщенного раствора.

Испытайте, что происходит с веществом при хранении на воздухе, при нагревании. Обработайте небольшое количество полученной соли безводным этиловым спиртом и нагрейте смесь до удаления спирта. Определите pH раствора синтезированной соли.

Испытайте отношение сульфата кобальта(II) к действию на воздухе растворов щелочи и аммиака, бромной воды и пероксида водорода в нейтральной и щелочной средах, раствора хлорида бария.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. С учетом проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости, термической устойчивости и окислительных или восстановительных свойствах сульфата кобальта. *В какой среде и почему эти свойства легче проявляются?* Ответ подтвердите, приведя значения окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих систем.

Чем объяснить, что в отличие от серной кислоты соли ее не проявляют окислительные свойства в растворе за счет серы(VI)?

Напишите структурные формулы молекулы серной кислоты и сульфат-иона и оцените их пространственную конфигурацию.

Напишите координационную формулу полученного кристаллогидрата. Назовите это соединение в соответствии с правилами номенклатуры координационных соединений.

Гептагидрат сульфата никеля(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют твердая щелочь и ее растворы, концентрированная серная кислота и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с каждым из этих веществ? Каковы правила взвешивания твердой щелочи? Каков порядок смешивания концентрированной серной кислоты и воды при приготовлении раствора этой кислоты? Каковы меры первой помощи при ожоге щелочами и концентрированной серной кислотой?

Методика синтеза. Готовят 10 % растворы нитрата (или хлорида) никеля(II) и щелочи. Последняя берется в 1–2 % избытке по сравнению с рассчитанным количеством. Раствор соли никеля добавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании к раствору щелочи. Выпавший осадок отделяют от раствора (*как это сделать?*), промывают на фильтре водой до отрицательной реакции на нитрат(или хлорид)-ион в промывных водах.

Осадок (*что это за вещество?*) после промывания переносят в стакан и понемногу добавляют к нему 10 % раствор серной кислоты (в пятикратном объеме относительно рассчитанного по уравнению реакции).

Образовавшийся раствор упаривают на водяной бане (*почему рекомендуется водяная баня?*) до появления на поверхности раствора тонкой пленки кристаллов и охлаждают.

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как наиболее полно отделить кристаллы от раствора?*) и сушат между листами фильтровальной бумаги. *Почему рекомендуют такие условия сушки?*

Полученное вещество взвешивают и переносят в чистую сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Рассмотрите под микроскопом форму кристаллов. Проведите качественные реакции на сульфат-ион и ион никеля(II). Качественной реакцией на ион никеля(II) может быть реакция образования аммин-комплекса, имеющего интенсивную фиолетово-синюю окраску.

Испытайте, что происходит с веществом при нагревании и каково отношение вещества к действию воды (определите рН его раствора), небольших количеств и избытка щелочи и аммиака, растворов карбоната и сульфида щелочного металла, брома и пероксида водорода в нейтральной и щелочной средах. В какой среде легче идет окисление Ni(II)? Подтвердите ответ с учетом величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих соединения никеля.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости, термической устойчивости вещества.

Чем объяснить, что в отличие от серной кислоты ее соли в растворе не проявляют окислительных свойств за счет S(VI)? Напишите структурные формулы молекулы серной кислоты и сульфат-иона, оцените их пространственную конфигурацию.

Напишите координационную формулу кристаллогидрата. Объясните, как связаны в нем молекулы воды. Известны ли кристаллогидраты сульфата никеля(II) с другим содержанием воды?

Пентагидрат сульфата меди(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированные серная и азотная кислоты, оксиды серы и азота и каковы меры предосторожности при работе с каждым из этих веществ? Как следует приливать концентрированную азотную кислоту к горячей смеси меди и концентрированной серной кислоты? Укажите меры первой помощи при ожоге концентрированными кислотами (азотной, серной), при отравлении оксидами серы и азота. Почему растворение меди в кислотах (серной и азотной) ведут обязательно в вытяжном шкафу?

Методика синтеза. В фарфоровую чашку вносят вычисленное количество меди и приливают концентрированную серную кислоту, смесь нагревают на песчаной бане (*почему рекомендуется песчаная баня?*) и осторожно(!) добавляют к ней порциями концентрированную азотную кислоту.

Количества серной и азотной кислот рассчитывают исходя из предположения, что азотная кислота идет на окисление меди, серная — на солеобразование. *Почему в данном случае можно допустить такую схему протекания реакции?* Серную кис-

лоту берут с 10 %, азотную — с 50 % избытком относительно вычисленных согласно уравнению реакции количеств. *Почему рекомендуется избыток этих кислот?*

Если реакция замедляется вследствие образования на поверхности меди осадка безводного сульфата или оксида меди, к реакционной смеси (осторожно!) добавляют небольшое количество воды.

После окончания реакции (*как его определить?*) добавляют примерно половинное по объему всей смеси количество воды и раствор в случае необходимости фильтруют. *Какой выбирают фильтр? Каков цвет раствора и чем он обусловлен?*

Профильтрованный раствор упаривают на водяной бане (*почему рекомендуется водяная баня?*) до появления тонкой пленки на поверхности раствора и медленно охлаждают. Выпавшие кристаллы (*каков их цвет?*) отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*) и промывают на фильтре небольшим количеством ледяной воды. *Почему рекомендуется сильно охлажденная вода? От каких примесей отмывают кристаллы?*

Кристаллы сушат между листами фильтровальной бумаги (*почему рекомендуется такой способ сушки?*), взвешивают и переносят в чистую сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Рассмотрите кристаллы под микроскопом. Для этой цели удобно нанести на предметное стекло микроскопа каплю насыщенного раствора.

Проведите качественные реакции для обнаружения в составе полученной соли ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} . Для обнаружения ионов Cu^{2+} используйте реакцию образования аммин-комплекса, имеющего характерную интенсивно-синюю окраску. Проверьте полученную соль на содержание нитрат-ионов. Чем обусловлена необходимость такой проверки?

Испытайте, что происходит с веществом при хранении на воздухе, при нагревании, действии воды (определите pH раствора). Испытайте отношение водного раствора сульфата меди к действию небольших количеств и избытка щелочи и аммиака, карбоната, сульфида и иодида щелочного металла.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости и термической устойчивости кристаллогидрата.

Какие свойства, окислительные или восстановительные, способен проявлять в растворе сульфат меди(II)? Чем можно объяснить, что в отличие от серной кислоты ее соли в растворе не проявляют окислительных свойств за счет S(VI)?

Напишите структурные формулы молекулы серной кислоты и сульфат-иона, оцените их пространственную конфигурацию.

Напишите координационную формулу кристаллогидрата сульфата меди(II). Объясните, как связаны в нем молекулы воды. Известны ли кристаллогидраты сульфата меди с другим содержанием воды?

Какое практическое значение находит пентагидрат сульфата меди? Каково его техническое название?

***Демонстрационный эксперимент.** Проводите в присутствии преподавателя! Опыты прокомментируйте.

1. Раствором сульфата меди умеренной концентрации сделайте надписи на двух листах фильтровальной бумаги. При использовании концентрированного раствора

надписи сразу будут видны, что снизит эффект опыта. Бумагу осторожно просушите. Один лист подержите над открытой склянкой с концентрированным раствором аммиака, второй — над склянкой с сероводородной водой. Наблюдайте проявление надписей.

2. Кристаллик соли поместите на петлю проволоки, впаянной в стеклянную палочку, и внесите в пламя спиртовки. Обратите внимание на цвет пламени.

Гептагидрат сульфата цинка

Меры предосторожности. Какую опасность представляет концентрированная серная кислота? Каков порядок смешивания концентрированной серной кислоты и воды при приготовлении растворов серной кислоты?

Методика синтеза. В стакан (колбу или чашку) помещают взвешенное количество цинка и приливают необходимое количество 10 % серной кислоты. Кислота берется с пятикратным по объему избытком относительно вычисленного.

Для ускорения реакции растворения цинка в раствор вносят несколько капель раствора сульфата меди(II). *Каков химизм действия сульфата меди(II) и не приведет ли его присутствие в растворе к загрязнению синтезируемого вещества?* Стакан закрывают часовым стеклом (с какой целью?) и слегка нагревают.

После окончания реакции (как его определить?) раствор в случае необходимости отфильтровывают (какие фильтры могут быть использованы при этом?), упаривают до ~ 1/3 первоначального объема (в какой посуде и как вести упаривание?) и оставляют для кристаллизации (как достигается кристаллизация?).

Полученные кристаллы (каков их цвет?) отделяют от раствора (как достигается наиболее полное отделение?) и сушат между листами фильтровальной бумаги (почему предлагается такой метод сушки?), затем взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Рассмотрите под микроскопом форму кристаллов. Для этой цели удобнее брать не твердое вещество, а каплю его насыщенного раствора.

Определите pH водного раствора сульфата цинка. Проведите качественную реакцию на сульфат-ионы. Испытайте отношение полученного вещества к действию небольших количеств и избытка растворов щелочи и аммиака, раствора сульфида натрия. Определите, что происходит с кристаллогидратом при нагревании.

Объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости и термической устойчивости вещества.

Напишите координационную формулу кристаллогидрата сульфата цинка. Как связаны молекулы воды в кристаллогидрате? Известны ли кристаллогидраты сульфата цинка с другим содержанием воды?

Характерны ли для сульфата цинка в обычных условиях окислительно-восстановительные реакции?

Почему в отличие от сульфатов серная кислота способна проявлять окислительные свойства? Напишите структурную формулу молекулы серной кислоты и сульфат-иона и оцените их пространственную конфигурацию.

Где применяется гептагидрат сульфата цинка?

Пентагидрат тиосульфата натрия

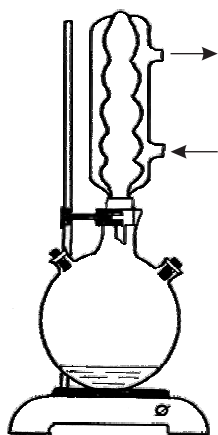


Рис. 31. Схема установки для получения тиосульфата натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная серная кислота, твердая щелочь и ее растворы и каковы меры предосторожности при работе с каждым из этих веществ?

Методика синтеза. Собирают прибор согласно схеме (рис. 31). Через боковое отверстие с помощью воронки вносят в колбу отмеренное количество насыщенного при температуре 40 °С раствора сульфита натрия. *Как готовят насыщенный раствор сульфита?*

В эту же колбу вносят двухкратное по сравнению с рассчитанным количеством предварительно мелкоизмельченной и смоченной этиловым спиртом серы. *Почему берется избыток серы? Как и для какой цели измельчается сера? Зачем серу смачивают спиртом?*

Каково назначение обратного холодильника? Каковы правила его подключения?

Смесь нагревают до окончания реакции, что определяется по величине pH раствора. *Каковы pH исходного и конечного растворов? Как объяснить изменение pH в ходе процесса?*

Полученный раствор охлаждают, избыток серы отфильтровывают, раствор упаривают на водяной бане до появления на поверхности тонкой пленки кристаллов. Следует избегать чрезмерного упаривания раствора, так как кристаллогидрат тиосульфата натрия имеет температуру плавления ниже 100 °С. Чрезмерное упаривание может привести к образованию сиропа, выделение кристаллов из которого затруднено.

Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы (*как зависят их размеры от условий кристаллизации?*) отделяют от маточного раствора и сушат между листами фильтровальной бумаги. *Почему рекомендуют такие условия сушки?*

Полученное вещество взвешивают и переносят в чистую сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход кристаллогидрата в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом. Испытайте, что происходит с полученным веществом при нагревании до разных температур и каково отношение его к действию разбавленных и концентрированных серной, соляной, азотной кислот, хлорной (бромной, иодной) воды, пероксида водорода, подкисленного раствора перманганата калия.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. По результатам проведенного исследования сделайте вывод о наличии у тиосульфата натрия окислительно-восстановительных свойств. Приведите обоснование наличия этих свойств с учетом окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих тиосульфат-ионы, и степени окисления атомов серы в тиосульфате.

Напишите структурные формулы сульфат- и тиосульфат-ионов и оцените их пространственную конфигурацию.

Какие свойства тиосульфата натрия обуславливают его применение в аналитической химии и фотографии? Каково техническое название тиосульфата натрия?

***Демонстрационный эксперимент.** В демонстрационную пробирку поместите пентагидрат тиосульфата натрия (1/4 объема пробирки), смочите 2–3 каплями воды, закройте пробирку кусочком ваты и нагрейте на водяной бане до полного растворения соли. Затем раствор осторожно охладите. На фоне экрана или используя подсветку внесите в раствор маленький кристаллик той же соли. Прокомментируйте проводимый опыт. Дайте определение понятий ненасыщенного, насыщенного и пересыщенного растворов.

5.3. СОЕДИНЕНИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Азотная кислота

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированные азотная и серная кислоты и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами? Каковы меры первой помощи при ожоге ими?

Методика синтеза. Собирают прибор согласно схеме (рис. 32). В колбу помещают определенное количество нитрата натрия (калия) и добавляют полуторное относительно вычисленного по уравнению реакции количество концентрированной серной кислоты.

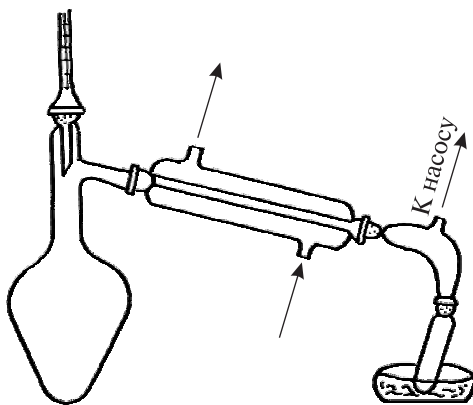


Рис. 32. Схема установки для получения азотной кислоты

Колбу с реакционной смесью осторожно (следа за температурой) нагревают на песчаной бане. *Почему требуется нагрев реакционной смеси? Выше какой температуры и почему нагрев нежелателен?*

Образующуюся азотную кислоту собирают в приемник, охлаждаемый льдом. Нагревание прекращают, когда в приемнике соберется достаточное количество азотной кислоты.

Почему для получения азотной кислоты рекомендуется брать твердый нитрат и концентрированную серную кислоту? Можно ли получить азотную кислоту по обменной реакции в разбавленном водном растворе?

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте и объясните цвет вещества. Испытайте, что происходит с ним при хранении, нагревании.

Составьте и согласуйте с преподавателем план исследования свойств полученной азотной кислоты, предусмотрев при этом необходимость проиллюстрировать ее действие на металлы (случаи, когда образуются соли, гидроксиды, имеет место пассивирование металлов), неметаллы, оксиды, гидроксиды, соли, а также проиллюстрировать различие в свойствах концентрированной и разбавленной кислоты.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Чем обусловлены особые свойства «дымящей» азотной кислоты?

На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости, кислотных и окислительно-восстановительных свойствах азотной кислоты. Последние объясните с учетом величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих нитрат-ионы, и степени окисления атомов азота в кислоте.

Напишите структурные формулы молекулы азотной кислоты и нитрат-иона и оцените их пространственную конфигурацию. Объясните различие окислительной способности азотной кислоты и ее солей.

Какого типа соли, кроме нитратов, отвечают азотной кислоте?

Какие химические реакции лежат в основе других методов получения азотной кислоты?

Пентагидрат нитрата висмута(III), тригидрат нитрата меди(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют азотная кислота разной концентрации, оксиды азота и соли висмута (меди)?

Методика синтеза. В фарфоровую чашку помещают определенное количество висмута (меди) и постепенно добавляют к нему 30–40 % раствор азотной кислоты, которую берут в полуторном количестве относительно рассчитанного. *Зачем нужен избыток кислоты?*

Если реакция идет очень медленно, смесь нагревают. Поскольку при бурном течении реакции возможно разбрызгивание смеси, нагревать ее следует при температуре 60–70 °С, не доводя до разбрызгивания, а чашку прикрыть стеклом.

После окончания реакции (*как ее определить?*) в образовавшийся раствор добавляют небольшое количество воды и при необходимости фильтруют. Раствор на протяжении всей последующей части синтеза должен иметь $\text{pH} < 7$.

Особо следует следить за средой раствора в случае соли висмута; pH должно быть < 7 (*почему?*). При фильтровании раствора этой соли рекомендуется использовать сухую или смоченную азотной кислотой посуду. *Какое это может иметь значение?*

Раствор упаривают и оставляют для кристаллизации. Как ее можно ускорить? Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора. В случае тригидрата нитрата меди это отделение должно быть быстрым (*почему?*). Осадок сушат между листами фильтровальной бумаги, взвешивают и помещают в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Испытайте, что происходит с веществом при хранении его на воздухе, при нагревании, а также его отношение к действию воды (определите pH раствора), концентриро-

ванной и разбавленной серной кислоты, растворов щелочи, аммиака, сульфида и иодида щелочного металла.

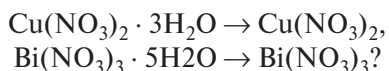
В случае нитрата меди дополнительно испытайте его отношение к действию концентрированных растворов щелочи и аммиака, в случае нитрата висмута(III) — к действию в щелочной среде пероксодисульфата натрия и бромной воды.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости, термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах полученной соли.

Напишите координационную формулу тригидрата нитрата меди.

Напишите структурную формулу нитрат-иона и оцените его пространственную конфигурацию. Почему нитраты в водном растворе существенно отличаются по окислительной способности от азотной кислоты?

Можно ли осуществить превращения по схеме:



Тетрагидрат нитрата кальция, нитрат свинца(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют азотная кислота разной концентрации, соединения свинца?

Методика синтеза. В стакан помещают необходимое количество 20–25 % раствора азотной кислоты, взятой в пятикратном по объему избытке относительно рассчитанного.

В кислоту при постоянном перемешивании небольшими порциями вносят нужное количество карбоната кальция или оксида свинца(II). В случае необходимости реакционную смесь подогревают и фильтруют после добавления последней порции раствора. Затем упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и охлаждают.

Выпавшие кристаллы отделяют (*как это сделать?*), промывают небольшим количеством ледяной воды. Нитрат свинца сушат при $\sim 100^\circ\text{C}$, нитрат кальция отжимают между листами фильтровальной бумаги или сушат в эксикаторе над гидроксидом калия.

Вещество взвешивают и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Рассмотрите их форму под микроскопом. Для этой цели удобно брать каплю насыщенного раствора соли. Проведите качественные реакции на ионы кальция (свинца) и нитрат-ионы. Испытайте, что происходит с веществом при нагревании, его отношение к действию воды (определите pH раствора), разбавленной и концентрированной серной кислоты.

В случае нитрата свинца испытайте также его отношение к действию небольшого количества и избытка разбавленных и концентрированных растворов аммиака и щелочи, растворов хлорида, иодида и сульфида щелочного металла.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости и термической устойчивости соли.

Напишите структурную формулу нитрат-иона и оцените его пространственную конфигурацию.

Какой или какие другие методы получения нитрата кальция (нитрата свинца(II)) вы можете предложить? Напишите схемы уравнений реакций, которые могут быть использованы при этом.

Гексагидрат нитрата никеля(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют азотная кислота разной концентрации, твердые гидроксиды натрия и калия, их растворы? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Готовят насыщенный при комнатной температуре раствор соли никеля (сульфата, хлорида) и 20 % растворы гидроксида натрия (калия) и азотной кислоты. Щелочь берется с ~ 10 % избытком, азотная кислота с трехкратным по объему избытком относительно рассчитанного.

В раствор щелочи при постоянном перемешивании по каплям приливают (как осуществить эту стадию синтеза?) раствор соли никеля. *Как проверить полноту осаждения вещества?*

Выпавший осадок промывают теплой водой методом декантации или на воронке Бюхнера до полного удаления сульфат(хлорид)-ионов. *Как проверить полноту отмывки?*

Осадок переносят в стакан или чашку и добавляют к нему при перемешивании раствор азотной кислоты, пока не растворится весь осадок и раствор не станет прозрачным. После этого раствор упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и охлаждают.

Выпавшие кристаллы отделяют, промывают небольшим количеством охлажденной до 0 °С воды, сушат между листами фильтровальной бумаги (почему рекомендуется такой метод сушки?), взвешивают и помещают в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Рассмотрите форму его кристаллов под микроскопом. Для этой цели удобнее брать не твердое вещество, а каплю его насыщенного раствора.

Проведите качественные реакции на ионы никеля и нитрат-ионы. Испытайте, что происходит с кристаллогидратом никеля при хранении его на воздухе, каково его отношение к нагреванию, действию воды (определите pH раствора), концентрированной серной кислоты, небольшого количества и избытка разбавленных и концентрированных растворов щелочи и аммиака, хлорной или бромной воды в щелочной среде.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций. На основе проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости, термической устойчивости, окислительно-восстановительных свойствах соли.

Какова природа химической связи в кристаллогидрате? Можно ли гексагидрат нитрата никеля рассматривать как комплексное соединение?

Напишите структурную формулу нитрат-иона. Какова его пространственная конфигурация?

Можно ли осуществить превращение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$?

***Гексагидрат нитрата железа(II)**

Меры предосторожности. Какую опасность представляют растворимые соли бария и железа?

Методика синтеза. Синтез основан на обменной реакции в водном растворе между сульфатом железа(II) и нитратом бария. Для этой цели используются насыщенные или близкие к насыщению растворы солей. *Насколько точно следует соблюдать в этом случае количественное соотношение реагентов? Почему для приготовления раствора сульфата железа(II) рекомендуется брать заранее прокипяченную и охлажденную в токе инертного газа воду, к которой добавлено 1–2 капли серной кислоты?*

Весь синтез проводят по возможности быстро и в токе инертного газа. *Как реализовать последнее условие на разных стадиях синтеза?*

Приготовленные растворы смешивают, выпавший осадок отделяют, промывают небольшим количеством воды, фильтрат упаривают, охлаждают, выделившиеся кристаллы отделяют и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Полученный продукт помещают в заранее взвешенную пробирку с пробкой, взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте его отношение к воде и определите pH раствора. Проведите качественные реакции на ионы Fe^{2+} и NO_3^- . Проверьте наличие в полученном веществе ионов Fe^{3+} .

Испытайте, что происходит с веществом при хранении на воздухе, при нагревании, каково его отношение к действию концентрированных серной и азотной кислот, растворов щелочи, аммиака, сульфида и пероксосульфата щелочного металла, бромной воды. Определите, какие продукты образуются в результате этих реакций.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. Дайте обоснование устойчивости вещества, его окислительно-восстановительных свойств в разной среде с учетом величин окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих систем.

Напишите координационную формулу вещества.

Можно ли синтезировать гексагидрат нитрата железа, используя следующие схемы превращений:

- 1) $\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \dots$,
- 2) $\text{FeO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \dots$,
- 3) $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$,
- 4) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \dots?$

Сопоставьте возможности использования для синтеза нитрата железа(II) этих реакций и предложенной методики.

Нитрит натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с солями свинца, с газами?

Методика синтеза. Синтез нитрита натрия основан на реакции восстановления нитрата натрия свежеполученным губчатым свинцом. *Можно ли использовать в качестве восстановителя другие металлы? Ответ надо обосновать, приведя значения окислительно-восстановительных потенциалов систем и учитывая растворимость образующихся гидроксидов металлов.*

Для получения свинца в насыщенный раствор ацетата свинца(II) вносят при перемешивании порошкообразный цинк. Выпавший свинец отфильтровывают, промывают на фильтре водой и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Полученный свинец вносят в насыщенный при комнатной температуре раствор нитрата натрия. Вещества берут в стехиометрическом соотношении. Смесь нагревают на водяной бане, доливая по мере надобности воду, до окончания реакции (*как его определить?*).

После окончания реакции в смесь пропускают углекислый газ. *Как осуществить эту стадию синтеза? С какой целью пропускается углекислый газ? Как получают и очищают его?*

Раствор после пропускания CO_2 отфильтровывают (*что находится в осадке?*), фильтрат упаривают и охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора и сушат в вакуумном эксикаторе.

Полученный продукт взвешивают и помещают в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Определите pH раствора нитрита калия. Испытайте отношение нитрита калия к разбавленным и концентрированным кислотам (серной, азотной, соляной), подкисленным растворам перманганата, дихромата, иодида калия.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости и окислительно-восстановительных свойствах соли. Последние объясните с учетом величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих нитрит-ионы и степени окисления атома азота в нитрит-ионе.

Как зависят окислительно-восстановительные свойства от pH раствора?

Напишите структурные формулы молекулы азотистой кислоты и нитрит-иона и оцените их пространственную конфигурацию. Как объяснить различие в устойчивости нитритов и азотистой кислоты?

Ортофосфорная кислота

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная азотная кислота, красный фосфор и оксиды азота и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами? Каковы меры первой помощи при ожоге концентрированной азотной кислотой, горящим фосфором?

Методика синтеза. В фарфоровую чашку помещают 1 г красного фосфора, смачивают его водой и добавляют концентрированную азотную кислоту, взятую в пя-

тикратном избытке относительно рассчитанного количества. *Почему рекомендуется большой избыток азотной кислоты?*

После окончания реакции (как его определить?) раствор нагревают до полного разложения избытка азотной кислоты (какой нагревательный прибор можно использовать?). Какие осложнения могут возникать при недостаточно или чрезмерно продолжительном нагревании реакционной смеси?

Образовавшийся продукт переносят количественно (как это сделать?) в мерную колбу и доводят водой объем до метки. Определяют концентрацию полученного раствора методом титрования. Если объем щелочи, расходуемый на титрование, окажется слишком большим, отбирают 10 см³ полученного первоначально раствора кислоты, переносят в мерную колбу объемом 100 см и доводят объем водой до метки.

По результатам титрования (проводят не менее трех параллельных определений и берут среднее из них) вычисляют концентрацию раствора и выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Проверьте, не содержит ли полученный продукт примесь HNO₃. Проведите качественные реакции на фосфат-ионы. Реактивом являются ионы серебра или молибдат аммония, при этом образуются соответственно желтые осадки Ag₃PO₄ и (NH₄)₃H₄[P(Mo₂O₇)₆]. Поскольку Ag₃PO₄ растворим в кислотах, фосфорную кислоту, перед добавлением к ней соли серебра, следует нейтрализовать щелочью, вводя раствор последней по каплям и проверяя реакцию среды с помощью индикатора.

Что происходит с ортофосфорной кислотой при нагревании? Для определения этого ~ 10 см³ раствора сильно упарьте и длительно прогрейте. Подтвердите наличие у ортофосфорной кислоты кислотных свойств (как это сделать?).

Какие еще методы получения ортофосфорной кислоты вы можете предложить?

Напишите структурные формулы молекулы ортофосфорной кислоты и фосфат-иона и оцените их пространственную конфигурацию. Чем обусловлена высокая стабильность фосфат-ионов?

Октагидрат фосфата железа(II)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами? Какое физиологическое действие оказывает углекислый газ на человека?

Методика синтеза. Синтез ведется в инертной атмосфере. Собирают прибор согласно схеме (рис. 33).

В колбе, заполненной углекислым газом, готовят насыщенный раствор двойного сульфата аммония-железа(II). Для приготовления этого раствора используют прокипяченную и охлажденную в токе углекислого газа воду.

Колбу закрывают клапаном Бунзена, пропускают в нее ток углекислого газа, при этом трубка подвода углекислого газа не должна касаться поверхности раствора. Подача углекислого газа должна быть постоянной в течение всего синтеза (~ 1 пузырек в секунду). *Почему синтез ведут в атмосфере углекислого газа?*

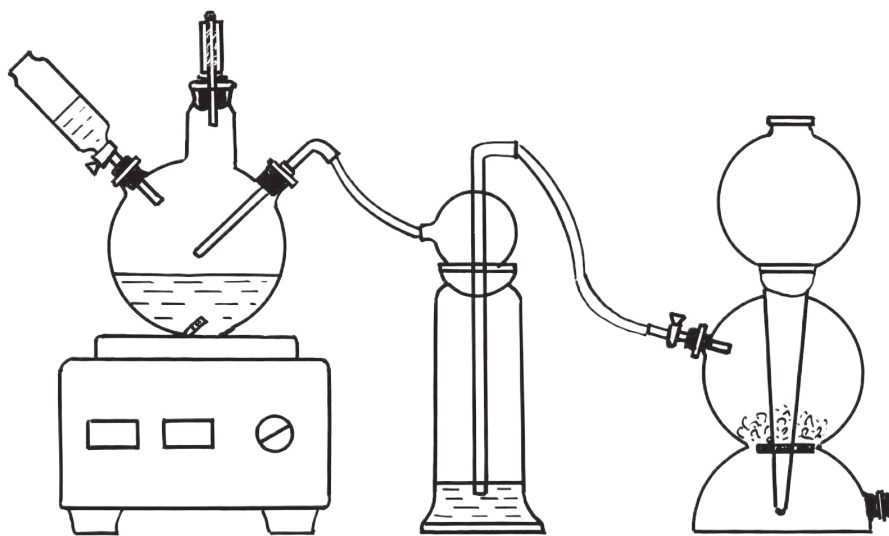


Рис. 33. Схема установки для синтеза фосфата железа(II)

Через капельную воронку в колбу при постоянном перемешивании постепенно приливают насыщенные растворы гидрофосфата и ацетата натрия. Исходные соли — двойной сульфат аммония-железа, гидрофосфат натрия и ацетат натрия берут в молярном отношении 1 : 1 : 0,5.

С какой целью в реакционную смесь вводится ацетат натрия? Почему для получения среднего фосфата железа рекомендуется использовать гидрофосфат, а не фосфат натрия?

После добавления всего раствора реакционную смесь перемешивают в течение ~ часа, а затем оставляют для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*), промывают ~ 50 % раствором этилового спирта, высушивают между листами фильтровальной бумаги и помещают в заранее взвешенную сухую пробирку с подобранной пробкой. Взвешивают, вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Определите, что происходит с веществом при хранении на воздухе, нагревании. Испытайте отношение вещества к действию концентрированных и разбавленных растворов соляной, серной, азотной кислот, щелочей, пероксида водорода, хлорной или бромной воды. Проведите качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости, термической устойчивости, окислительно-восстановительных свойствах полученного вещества. Последние объясните с учетом величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Напишите структурную формулу фосфат-иона и оцените его пространственную конфигурацию.

Какова природа химических связей в кристаллогидратах?

Как можно из фосфата железа(II) получить фосфат железа(III)?

Дигидрофосфат аммония

Меры предосторожности. Какую опасность представляют аммиак и концентрированная фосфорная кислота и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. В сосуд, снабженный мешалкой и термометром (рис. 34), наливают определенное количество 15 % раствора фосфорной кислоты и при перемешивании пропускают аммиак со скоростью ~ 1 пузырек в секунду (*как получить газообразный аммиак?*).

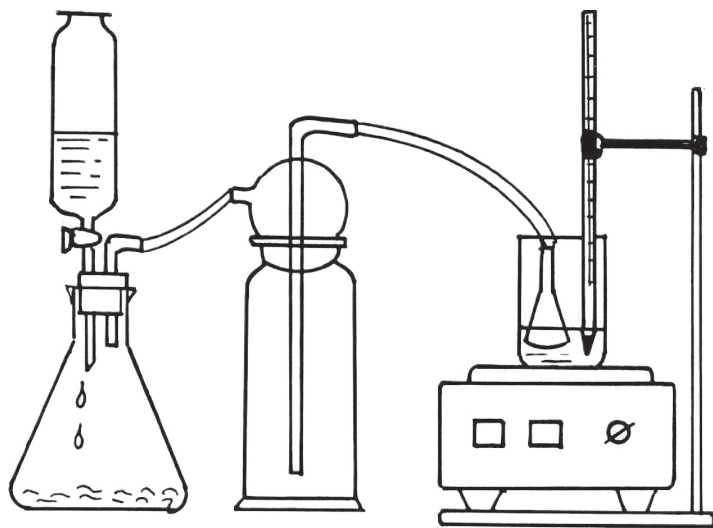


Рис. 34. Схема установки для синтеза дигидрофосфата аммония

Поскольку реакция сопровождается выделением тепла, а разогревание раствора приводит к уменьшению поглощения аммиака, необходимо следить, чтобы температура не превышала $\sim 50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Аммиак пропускают до тех пор, пока pH среды раствора не станет равным 5. Необходимо тщательно соблюдать это условие. *Что может происходить при дальнейшем повышении pH раствора?*

После окончания реакции раствор упаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*), промывают небольшими порциями холодной воды, сушат при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, взвешивают и помещают в пробирку с пробкой. Вычисляют выход полученного продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом. Для этой цели удобно брать не твердое вещество, а каплю его насыщенного раствора.

Проведите качественные реакции на ионы аммония и гидрофосфат-ионы. Испытайте отношение полученного вещества к действию воды (определите pH раствора).

Испытайте, что происходит с полученным веществом при его хранении на воздухе, прокаливании. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите структурные формулы фосфат-, гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов и оцените их пространственную конфигурацию.

*С учетом констант диссоциации аммиака и фосфорной кислоты оцените, какая из солей аммония — фосфат, гидрофосфат или дигидрофосфат — сильнее подвергается гидролизу.

Где применяется дигидрофосфат аммония?

*Хлориды фосфора(III) и (V)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют хлор и красный фосфор и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами? Как погасить горящий фосфор? Каковы меры первой помощи при ожоге фосфором, отравлении хлором?

Методика синтеза. Собирают прибор согласно схеме (рис. 35). В пробирки Вюрца помещают небольшие количества красного фосфора. Приемники погружают в охлаждающую смесь. *Какие вещества могут входить в состав такой смеси?*

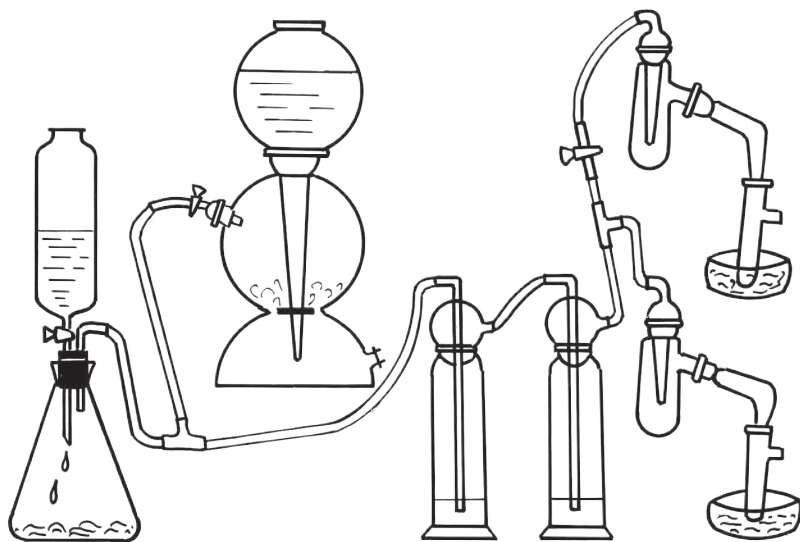


Рис. 35. Схема установки для получения хлоридов фосфора

Сухим углекислым газом (как получают и сушат углекислый газ?) вытесняют воздух из прибора и заполняют прибор очищенным сухим хлором (как получают хлор и почему его следует сушить?).

Нагревают фосфор в обеих пробирках, причем одну из них сильнее, и следят за тем, чтобы фосфор не возгорался. Ток хлора регулируют с помощью винтовых зажимов: он должен быть более интенсивным в той пробирке, которая нагревается слабее.

С какой целью в разных пробирках обеспечивают ток хлора разной интенсивности и поддерживают разную температуру? Какие вещества собирают в пробирках-приемниках?

Когда в этих пробирках соберется достаточное количество продуктов реакции, нагревание прекращают и хлор из прибора вытесняют сухим углекислым газом. *Как утилизировать хлор?*

Исследование свойств полученных веществ. Отметьте цвет и агрегатное состояние веществ.

Установите, какие продукты образуются при взаимодействии полученных веществ с водой. Для этого проведите качественные реакции на соответствующие ионы.

Что происходит с хлоридом фосфора(V) при нагревании выше 100 °С? Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций.

Какова пространственная конфигурация молекул хлоридов фосфора(III) и (V)? К какому классу химических соединений относятся эти хлориды?

Образует ли фосфор подобные соединения с другими галогенами? Как изменяется устойчивость галогенидов фосфора в ряду $\text{PF}_3\text{—PI}_3$?

Могут ли галогениды фосфора выступать в качестве лигандов в комплексных соединениях, образовывать галогенокомплексы?

Висмутат натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированные растворы щелочей и соединения висмута и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Нитрат висмута(III) и гидроксид натрия берут в молярном отношении 1 : 12.

Готовят 30 % раствор нитрата висмута в 5 % азотной кислоте. К полученному раствору небольшими порциями при перемешивании добавляют 40 % раствор гидроксида натрия до полного осаждения ионов Bi^{3+} . *Как проверить полноту осаждения?*

Образовавшийся осадок (*каков его состав?*) отделяют на фильтре, промывают водой и переносят в стакан. Добавляют оставшуюся часть 40 % раствора гидроксида натрия и вычисленное количество 20 % раствора гипохлорита натрия при постоянном перемешивании в течение 15–20 мин. Смесь некоторое время нагревают. *Что наблюдается?*

Полученный осадок промывают методом декантации, затем на фильтре до полного удаления хлорид-ионов (*как это проверить?*) сушат при 100–105 °С в сушильном шкафу, взвешивают и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте его отношение к действию воды, концентрированных и разбавленных соляной, серной, азотной кислот, подкисленных растворов иодида и сульфида натрия, соли олова(II). Испытайте, что происходит с висмутатом натрия при нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах вещества.

Зависит ли цвет висмутата от его состава? Какие еще соединения висмута(V) вам известны?

5.4. СОЕДИНЕНИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Декагидрат карбоната натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с аммиаком, концентрированными кислотами?

Методика синтеза. Готовят 10 % водный раствор аммиака, в котором растворяют до насыщения хлорид натрия. *Как это сделать?*

Избыток хлорида натрия отфильтровывают. Фильтрат переносят в стакан и пропускают в него из аппарата Киппа ток чистого углекислого газа. *Как получают и пропускают углекислый газ? От каких примесей его очищают и какие вещества используют для этой цели?* Газ пропускают до тех пор, пока не прекратится выделение осадка.

Образовавшийся осадок (*каков его состав?*) отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре небольшим количеством охлажденной до 0 °С воды, потом этиловым спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Затем полученное вещество помещают в железный или фарфоровый тигель и прокаливают час в муфельной печи при ~ 400 °С.

Продукт прокаливания (*каков его состав?*) после охлаждения взвешивают, растворяют при 35–40 °С в пятикратном по массе количестве воды и оставляют для кристаллизации. *С какой целью осуществляют вначале процесс дегидратации, а затем гидратации карбоната натрия?*

Выделившиеся кристаллы отделяют, сушат на воздухе или между листами фильтровальной бумаги. Взвешивают и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом. Испытайте отношение полученного вещества к действию воды (определите pH раствора), соляной и серной кислот. Докажите, что полученное вещество — соединение натрия.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. Можно ли аналогичным путем получить карбонат калия?

Напишите формулу кальцинированной, питьевой, каустической соды.

Где применяют карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов?

Карбонат кобальта(II)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами?

Методика синтеза. Для синтеза используют насыщенные при 0 °С растворы соли кобальта(II) и гидрокарбоната. Последний раствор должен быть насыщен

углекислым газом. Соль кобальта и гидрокарбонат берут в молярном отношении 1 : 1,2. Предложите схемы приборов для насыщения раствора углекислым газом и проведения последующей стадии синтеза.

К раствору соли кобальта(II) при постоянном перемешивании приливают раствор гидрокарбоната, колбу закрывают пробкой со вставленным в нее клапаном Бунзена и продолжают перемешивание реакционной смеси еще 15–20 мин.

Какова роль клапана Бунзена? Как определить полноту осаждения из раствора ионов Co^{2+} ? Почему наличие углекислого газа способно влиять на состав осадка?

Выпавший осадок отделяют от маточного раствора (как?), промывают водой до нейтральной реакции, затем этиловым спиртом, сушат при 35–40 °С, взвешивают и помещают в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Почему синтез проводят в закрытом сосуде? Почему для проведения синтеза берут концентрированные растворы исходных веществ? Почему в синтезе для получения среднего карбоната кобальта(II) используют гидрокарбонат, а не карбонат щелочного металла?

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте его отношение к действию воды, растворов соляной и азотной кислот, небольших количеств и избытка растворов щелочи, аммиака. Определите, что происходит с веществом при нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите структурные формулы и оцените пространственную конфигурацию молекулы угольной кислоты, карбонат- и гидрокарбонат-ионов. Чем можно объяснить, что соли угольной кислоты (известны в свободном состоянии) устойчивее самой кислоты (существует только в растворе)?

Гидрокарбонат калия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами?

Методика синтеза. Готовят 50 % раствор карбоната калия и пропускают через него очищенный углекислый газ. *Предложите схему прибора, в котором можно осуществить эту часть синтеза. От каких примесей очищают углекислый газ и какие вещества используют для этой цели?*

Газ пропускают до тех пор, пока pH раствора не станет ≤ 7 и проба раствора не перестанет давать осадок при смешивании с нейтральным раствором соли магния. Полученный раствор упаривают при температуре не выше 50 °С (почему?) до появления пленки кристаллов, а затем выдерживают на льду или оставляют для кристаллизации в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. *Как можно обеспечить упаривание при температуре около 50 °С?*

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (как?), промывают этиловым спиртом и сушат в токе углекислого газа. *Как осуществить такой процесс?*

Полученный продукт взвешивают и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Рассмотрите их форму под микроскопом.

Испытайте, что происходит с веществом при нагревании, а также его отношение к действию воды, растворов серной и соляной кислот.

Определите pH раствора полученного вещества и сравните его с pH раствора карбоната калия. Объясните различие, вычислив константы гидролиза гидрокарбонат- и карбонат-ионов.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите структурные формулы и оцените пространственную конфигурацию молекулы угольной кислоты, карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

Какое практическое применение находят гидрокарбонаты и карбонаты щелочных металлов?

Гидрокарбонат меди(II)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при проведении реакций, в результате которых выделяется газ?

Методика синтеза. Тонко измельченные безводный сульфат меди(II) (или медный купорос) и гидрокарбонат натрия тщательно перемешивают. Гидрокарбонат натрия берут с 10 % избытком по сравнению с рассчитанным по уравнению реакции.

Почему рекомендуется брать гидрокарбонат, а не карбонат? Можно ли заменить гидрокарбонат натрия гидрокарбонатом калия? Можно ли вместо смеси твердых веществ взять их растворы?

Полученную смесь медленно (*почему?*) при непрерывном перемешивании (*как это сделать?*) вносят в кипящую воду, которую берут из расчета 2 дм³ воды на 1 моль сульфата меди. После добавления последней порции смеси твердых веществ образовавшуюся суспензию кипятят при перемешивании 10–15 мин.

Полученный осадок отделяют и промывают водой методом декантации до отрицательной реакции в промывных водах на сульфат-ионы. *Как выполняют эту операцию?*

Препарат сушат сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем при температуре 100 °С. *Почему рекомендуются такие условия сушки?*

Взвешивают полученный продукт и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Проведите качественные реакции на карбонат-ионы и ионы меди(II). Испытайте отношение вещества к нагреванию, действию кислот, небольших количеств и избытка концентрированных растворов аммиака, щелочи, раствора сульфида натрия. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Какой состав может иметь гидрокарбонат меди(II) и как состав может зависеть от условий синтеза этого вещества?

Можно ли получить в водном растворе средний карбонат меди(II), гидрокарбонат меди(II)?

Как можно объяснить то, что угольная кислота неустойчива и существует только в растворе, а ее соли выделены в свободном состоянии?

Напишите структурные формулы молекулы угольной кислоты и карбоната-иона и оцените их пространственную конфигурацию.

Где применяется гидрокарбонат меди(II)? Каково его техническое название?

Пероксодикарбонат калия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют твердые щелочи и их концентрированные растворы, раствор пероксида водорода и каковы меры предосторожности при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Синтез ведут при температуре $< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$. *Какую охлаждающую смесь можно использовать для поддержания такой температуры и как такую смесь приготовить?*

В стакан помещают необходимое количество 60 % раствора гидроксида калия, охлаждают до температуры $< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и осторожно приливают к нему охлажденный до той же температуры 30 % раствор пероксида водорода. Объем раствора пероксида водорода должен составить 1/2 объема раствора щелочи.

Через смесь в течение 30 мин пропускают ток очищенного углекислого газа. *Предложите схему прибора для проведения этой стадии синтеза.*

По окончании реакции полученный осадок отделяют и промывают охлажденными этиловым спиртом и диэтиловым эфиром на стеклянном фильтре, помещенном в охлаждающую смесь. Осадок переносят в сухую заранее взвешенную пробирку с пробкой и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте, что происходит с веществом при нагревании, его отношение к действию горячей воды, серной и соляной кислот, подкисленных растворов иодида, сульфида, перманганата калия, раствора соли марганца(II).

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах полученного вещества.

Напишите структурные формулы пероксодиугольной и пероксомоноугольной кислот.

*Гидроксид олова(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляет концентрированный раствор аммиака, соляная кислота? Каковы меры предосторожности при работе с газообразным водородом?

Методика синтеза. Синтез ведется в восстановительной атмосфере. *Почему? Какие газы для этого пригодны?* Необходимое количество кристаллогидрата хлорида олова(II) растворяют в минимальном количестве соляной кислоты. *Какой концентрации должен быть раствор кислоты? Какую воду нужно использовать для приготовления раствора?*

Раствор соли переносят в трехгорлую колбу на 200–300 см³, снабженную клапаном Бунзена, капельной воронкой и газоподводящей трубкой. *Зачем необходим клапан Бунзена?*

Через прибор пропускают ток очищенного (*от чего?*) водорода в течение 25–30 мин. Осаждение $\text{Sn}(\text{OH})_2$ проводят концентрированным раствором аммиака, взятого в десятикратном избытке, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. *Можно ли использовать для осаждения концентрированный раствор щелочи?*

Осадку дают отстояться. После этого, не переставая пропускать ток водорода, осадок переносят на фильтр. Для этого клапан Бунзена заменяют пробкой, а капельную воронку — пробкой с трубкой, доходящей до самого дна колбы. Эту трубку соединяют с трубкой, ведущей к фильтровальному прибору.

Давление, создающееся за счет водорода, выталкивает осадок через трубку на фильтр. Осадок промывают деаэрированной водой и эфиром, сушат в течение 30 мин на фильтре, продолжая пропускать ток водорода.

Высушенный осадок переносят в предварительно взвешенный бюк, взвешивают и вычисляют выход в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Определите, какое количество $\text{Sn}(\text{II})$ окислилось до $\text{Sn}(\text{IV})$. Для этого можно воспользоваться методом окислительно-восстановительного титрования (перманганатометрии). Осадок из бюкса переносят в колбу на 300 см^3 с заранее приготовленным раствором HCl . Раствор для исследования должен быть 1,5 М по HCl и 0,1 М по Sn^{2+} . Для титрования берут аликвоты полученного раствора объемом 10 см^3 , титруют раствором перманганата калия (раствор готовят из фиксаналя, стандарт-раствор выдерживают неделю). Титрование повторяют не менее трех раз.

Далее определяют первоначальное содержание Sn^{2+} в гидроксиде. В оставшийся раствор для титрования добавляют 2–3 см^3 концентрированной соляной кислоты, 1–2 гранулы алюминия или цинка и кусочек мрамора. Выделяющийся в результате реакции атомарный водород является сильнейшим восстановителем, полностью восстанавливающим $\text{Sn}(\text{IV})$ до $\text{Sn}(\text{II})$. Через 15–20 мин вновь отбирают пробы раствора объемом 10 см^3 и титруют перманганатом не менее трех раз. По разности значений объемом перманганата, израсходованного на титрование, определяют количество окисленной формы $\text{Sn}(\text{IV})$ в полученном гидроксиде. Результаты можно представить в виде таблицы:

Номер опыта	Объем KMnO_4 , см^3 до восстановления	Объем KMnO_4 , см^3 после восстановления	Количество окисленной формы
1			
2			
3			

*Хлорид олова(IV)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют хлор и соединения олова и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами? Каковы меры первой помощи при отравлении хлором?

Методика синтеза. Собирают прибор согласно схеме (рис. 36). Все части прибора должны быть тщательно высушены (*почему?*).

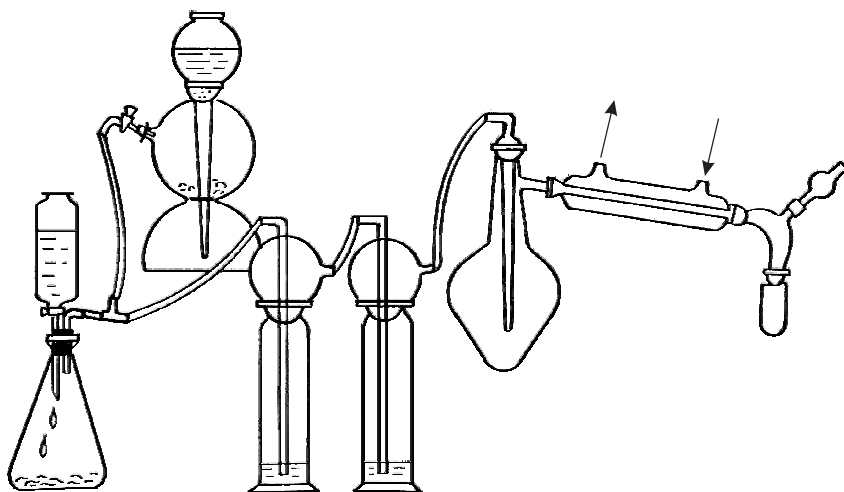


Рис. 36. Схема установки для получения хлорида олова(IV)

В реакционную колбу помещают определенное количество металлического олова, заполняют прибор углекислым газом, колбу нагревают до плавления олова (какой нагревательный прибор можно использовать для этого?) и пропускают в нее ток сухого очищенного хлора. Какие вещества используют для получения хлора? Почему необходимо сушить и очищать хлор?

Дальнейшее нагревание продолжают в том случае, если реакция замедляется. По окончании реакции (как его определить?) из системы вытесняют хлор сухим углекислым газом. Выход продукта оценивают по объему и плотности полученного вещества.

Исследование свойств полученного вещества. Все опыты проводите под тягой! Отметьте цвет вещества и объясните, чем обусловлена его окраска. Испытайте, что происходит с полученным веществом на воздухе, его отношение к действию воды, небольшого количества и избытка растворов щелочи и аммиака, концентрированному раствору соляной кислоты. Добавьте раствор сульфида натрия к подкисленному раствору хлорида олова(IV).

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Какую пространственную конфигурацию имеет молекула SnCl_4 ? Какой тип гибридизации можно приписать атому олова в ней? Чем можно объяснить склонность хлорида олова(IV) к реакциям присоединения? Учитывая свойства полученного вещества, отнесите его к определенному типу галогенидов (соли, галогенангидриды).

*Гексагидроксостаннат(IV) натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют хлорид олова(IV), концентрированные растворы соляной кислоты и щелочи и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Хлорид олова(IV) растворяют в 10 % соляной кислоте (в объемном отношении соответственно 1 : 10).

К полученному раствору небольшими порциями при перемешивании добавляют 40 % раствор гидроксида натрия. Его количество вычисляют с учетом расхода на нейтрализацию соляной кислоты и взаимодействия с хлоридом олова(IV) с образованием гидроксида олова(IV).

Реакция среды раствора после добавления гидроксида натрия должна быть слабощелочной. *Как проверить pH среды? Какие процессы могут происходить, если добавить меньшее или значительно большее количество щелочи?*

Выпавший осадок быстро (!) отделяют и промывают водой, используя метод центрифугирования. *Что может происходить с осадком при длительном выдерживании его в растворе?*

К отмытому осадку добавляют до полного его растворения еще одну порцию нагретого до температуры 100 °С 40 % раствора гидроксида натрия. Образовавшийся раствор охлаждают и оставляют для кристаллизации.

Выпавшие кристаллы быстро отфильтровывают на стеклянном фильтре (*почему на стеклянном?*), промывают 20 % раствором гидроксида натрия, а затем этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.

Полученный продукт переносят в сухую заранее взвешенную пробирку с пробкой и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте, что происходит с веществом при нагревании, действии воды, небольшого количества и избытка разбавленной и концентрированной соляной кислоты, подкисленного раствора иодида калия.

Растворите небольшое количество вещества в воде и пропустите углекислый газ.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о стабильности гексагидроксостаннат-ионов в водном растворе.

Напишите выражение для константы нестойкости гексагидроксостаннат-ионов. Каков характер связей в этих ионах? Какую пространственную конфигурацию они имеют?

***Гексахлоростаннаты(IV) аммония и калия**

Меры предосторожности. Какую опасность представляют хлорид олова(IV) и концентрированная соляная кислота и какие меры предосторожности необходимы при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Готовят 60 % раствор хлорида олова(IV) в концентрированной соляной кислоте. К полученному раствору приливают насыщенный при 30 °С раствор хлорида аммония или калия, который берут с 10 % избытком относительно вычисленного по уравнению реакции.

Полученный раствор охлаждают до 0 °С, выпавший осадок отсасывают и промывают на фильтре небольшим количеством охлажденной до той же температуры 10 % соляной кислоты (*почему нельзя промывать водой?*), отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе. Полученный продукт взвешивают и помещают в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом. Испытайте отношение вещества к действию воды (определит-

те рН раствора), щелочи, аммиака, подкисленного раствора сульфида щелочного металла и нитрата серебра; поведение вещества при нагревании. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о стабильности гексахлоростаннат-ионов в водном растворе.

Напишите выражение для константы нестойкости гексахлоростаннат-ионов. Каков характер химических связей в них? Какую пространственную конфигурацию имеют эти ионы?

Ортоплюмбат кальция

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с соединениями свинца, с высокими температурами? Принять во внимание летучесть соединений свинца при достаточно высокой температуре, возможность образования пыли при растирании в ступке оксида свинца(II).

Методика синтеза. Синтез ведут при высокой температуре. Собирают прибор согласно схеме (рис. 37).

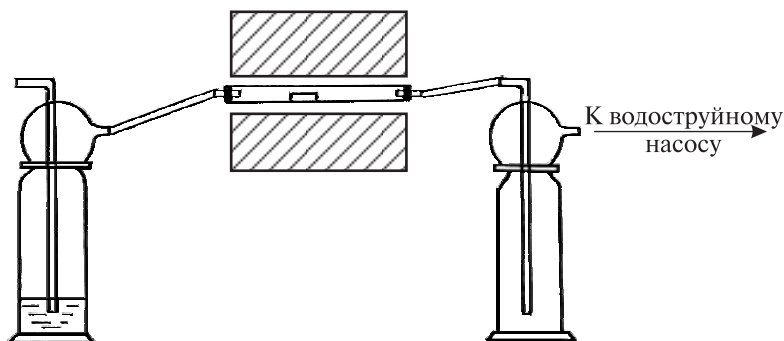


Рис. 37. Схема прибора для получения ортоплюмбата кальция

Карбонат кальция и оксид свинца(II), взятые в стехиометрическом отношении, предварительно тщательно измельчают в ступке и перемешивают. *Почему в этом случае требуется тщательное измельчение реагентов? Как влияет на ход реакции в твердой фазе дисперсность реагентов и гомогенность смеси?*

Полученную смесь переносят в фарфоровую лодочку, помещают в трубчатую печь и нагревают при 800–850 °С в токе воздуха, очищенного от углекислого газа, в течение 1,5–2 ч. *Какова при этом роль пропускаемого воздуха? Почему рекомендуется очищать его от углекислого газа?*

Окончание реакции определяют, пропуская выходящий из печи воздух через известковую воду. *Что при этом наблюдается?*

После окончания реакции печь выключают, не прекращая пропускать воздух до полного охлаждения.

Взвешивают полученное вещество и помещают его в плотно закрытую склянку. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Почему его рекомендуется хранить в плотно закрытых склянках?

Как доказать, что полученный продукт не содержит карбоната кальция?

Испытайте отношение синтезированного вещества к действию концентрированных растворов азотной и соляной кислот, подкисленного раствора иодида калия.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о наличии у ортоплюмбата кальция окислительно-восстановительных свойств. Дайте обоснование этих свойств с учетом окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих ортоплюмбат-ионы, и степени окисления атома свинца.

5.5. СОЕДИНЕНИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

Тетрагидрат пероксобората натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с пероксидом водорода и щелочью?

Методика синтеза. В стакан помещают необходимые количества декагидрата тетрабората натрия (буры) и гидроксида натрия (вещества берут в стехиометрическом отношении) и приливают воду (на 1 моль буры 150 моль воды), смесь перемешивают до полного растворения. К полученному раствору осторожно по каплям приливают 30 % раствор пероксида водорода, взятого с 2 % избытком.

Смесь охлаждают до температуры $\sim 0^\circ\text{C}$ и оставляют до выпадения кристаллов. Образовавшийся осадок отсасывают на стеклянном фильтре, промывают ледяной водой, затем этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, взвешивают и помещают в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом. Для этой цели удобно брать не твердое вещество, а каплю его насыщенного раствора.

Определите, что происходит с веществом при нагревании, кипячении его водного раствора. Испытайте его отношение к действию подкисленных растворов перманганата, иодида и сульфида калия, щелочного раствора соли хрома(III).

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах.

Напишите структурную формулу пероксоборной кислоты.

Гидроксид алюминия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют твердые щелочи и растворы щелочей и каковы меры предосторожности при работе с этими веществами? Какую часть работы следует обязательно вести в защитной маске?

Методика синтеза. В 30 % раствор гидроксида натрия, взятого с двух-трехкратным избытком относительно рассчитанного по уравнению реакции объема, небольшими порциями (*почему?*) вносят стружки алюминия.

После окончания реакции (*как его определить?*) раствор в случае необходимости фильтруют (*как?*).

Фильтрат переносят в стакан и разбавляют водой примерно в 10 раз. Через раствор, помещенный в склянку Дрекселя, пропускают углекислый газ в течение примерно одного часа. *Как получают углекислый газ? От каких примесей и с помощью каких веществ его очищают? Что выпадает в осадок при пропускании углекислого газа через полученный раствор?*

Образовавшуюся суспензию осторожно при постоянном перемешивании (*почему требуется перемешивание?*) кипятят 5–10 мин, а затем добавляют к ней примерно равный объем воды.

Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой, сушат при 100–105 °С (*как это сделать?*), взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте отношение полученного вещества к действию соляной, серной, азотной кислот, разбавленных и концентрированных растворов гидроксида натрия (калия) и аммиака. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида алюминия.

Чем объясняется переменное содержание воды в гидроксиде алюминия? Чем могут различаться препараты, полученные в разных условиях? Почему при «старении» гидроксида алюминия содержание воды в нем уменьшается? Возможно ли образование гидроксида алюминия постоянного состава? Как по мере «старения» гидроксида алюминия изменяется его реакционная способность?

Какие осложнения могут возникнуть при получении гидроксида алюминия предложенным способом? При подготовке ответа учтите возможность образования основных солей и тот факт, что при $\text{pH} \leq 5$ гидроксид алюминия растворим в кислотах, при $\text{pH} \geq 10$ – в щелочах.

5.6. СОЕДИНЕНИЯ s-ЭЛЕМЕНТОВ

Гидроксид натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с растворами щелочей?

Методика синтеза. В насыщенный при комнатной температуре раствор карбоната натрия, находящийся в круглодонной колбе, вносят малыми порциями взятую в небольшом избытке пасту, приготовленную из гидроксида кальция и воды. Затем колбу закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник (*для чего он необходим?*), и кипятят реакционную смесь около часа до окончания протекания реакции. *Как его определить?*

Смесь охлаждают и фильтруют.

Концентрацию полученного раствора определяют по его плотности (предварительно измерив ее), по величине pH (измеряют на pH-метре), по результа-

там титрования. Сравнивают полученные результаты. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Составьте план исследования свойств гидроксида натрия в растворе и согласуйте его с преподавателем. Проведите исследование. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Какой тип реакции используется в данной работе для синтеза гидроксида натрия? Что обуславливает практически необратимый характер данной реакции?

Какой процесс лежит в основе современного промышленного метода получения гидроксида натрия?

Где применяется гидроксид натрия? Каково его техническое название?

Гидроксид калия (натрия)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с растворами щелочей?

Методика синтеза. Синтез идет с использованием процесса ионного обмена. Готовят 50 см³ 0,1 М раствора галогенида щелочного металла.

Полученный раствор переносят в стакан объемом 100 см³ и добавляют к нему 30 г анионита, взвешенного во влажном состоянии.

Полученную смесь перемешивают с помощью магнитной мешалки до достижения постоянного рН раствора.

Измерение рН раствора проводят на рН-метре с точностью до 0,1, отбирая пробы через каждые 10 мин. Для измерения отбирают пипеткой по 5 см³ раствора и добавляют к нему 20 см³ воды.

После достижения постоянного рН раствор отфильтровывают от анионита. Анионит промывают и сдают лаборанту.

Исследование свойств полученного вещества. Составьте план исследования свойств гидроксида и согласуйте его с преподавателем. Проведите исследование. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Какова структура гидроксида калия (натрия)?

Как получают гидроксид калия (натрия) в технике? Где он применяется? Каково техническое название гидроксида калия (натрия)?

В каких случаях для получения веществ оправдано использование метода ионного обмена?

5.7. СОЕДИНЕНИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

*Металлы

С п о с о б 1. Восстановление водородом при высокой температуре

Меры предосторожности. Какую опасность представляет водород и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ним? Как проверить водород на чистоту? Какие меры предосторожности обязательны при работе с высокотемпературными установками?

Методика получения. Синтез ведут в защитной маске и с использованием защитного экрана!

Восстановление металлов из их оксидов водородом проводят в трубчатых печах. При этом температура восстановления зависит от природы металла: 350–400 °С для меди, висмута и свинца, 600–800 °С для железа и т. д.

Оксид металла насыпают в фарфоровую лодочку и помещают ее в кварцевую трубку, которую вставляют в трубчатую печь.

Водород для восстановления получают в аппарате Киппа, соединенном с кварцевой трубкой через промывные склянки (рис. 38). *Какие вещества можно использовать для получения, очистки и осушки водорода?*

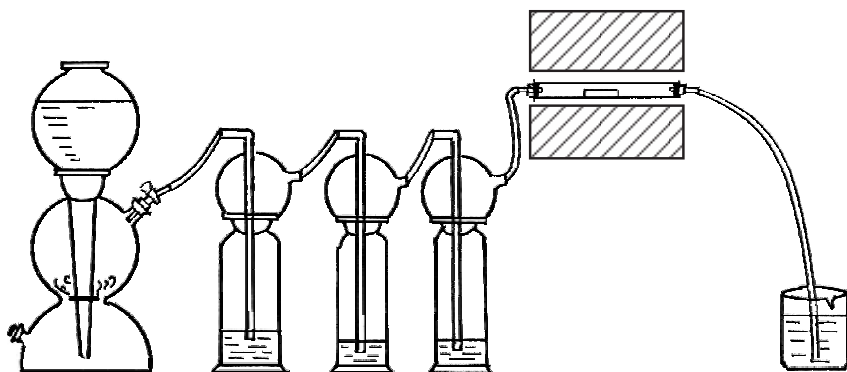


Рис. 38. Схема установки для получения металлов

Систему проверяют на герметичность (*как это сделать?*), заполняют ее водородом и проверяют водород «на чистоту» в присутствии преподавателя или лаборанта. После этого включают печь и пропускают водород со скоростью 1–2 пузырька в секунду в течение ~ часа. По окончании реакции печь охлаждают в токе водорода. *Почему нельзя разбирать прибор в горячем состоянии?*

Полученный металл взвешивают. Вычисляют выход в процентах.

Исследование свойств полученного металла. Составьте и согласуйте с преподавателем план исследования свойств полученного металла. Проведите это исследование. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Какие методы используются для получения данного металла в промышленности?

Почему металлы, получаемые при низких температурах, могут быть более реакционно-способными, чем полученные при высокой температуре? Как хранят порошкообразные металлы?

Какие металлы можно восстанавливать из их оксидов водородом? При подготовке ответа на этот вопрос учтите термодинамические параметры процесса, возможность образования гидридов, возможную летучесть металла.

С п о с о б 2. Восстановление методом металлотермии

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при приготовлении зажигательной смеси, растирании ее компонентов, проведении алюмотермической реакции? Почему эти операции рекомендуется проводить в за-

щитной маске, а реакцию алюмотермии — в вытяжном шкафу и в присутствии преподавателя? Почему тигель с реакционной смесью погружают в песок?

Правила приготовления реакционной и зажигательной смесей. Реакционная смесь состоит из оксида металла и алюминия. Последний берут в количестве, рассчитанном теоретически. Суммарная масса смеси исходных веществ должна составлять не менее 5–6 г (это влияет на выход продукта). Алюминий берут в виде порошка или мелких стружек с размером частиц $\sim 1\text{--}3$ мм в поперечнике.

Часто к исходной смеси (оксид металла и алюминий) добавляют плавни, например фторид кальция в количестве 10–15 % от массы смеси. При получении хрома из оксида хрома(III) в реакционную смесь для повышения экзотермического эффекта добавляют 10–15 % от массы Cr_2O_3 оксида хрома(VI). Все исходные вещества сушат при 150–200 °С и измельчают (защитная маска!) по отдельности.

Зажигательная смесь (2–3 г) может быть приготовлена (защитная маска!) путем смешивания в массовом отношении следующих веществ:

- 1) пероксид бария и порошкообразный алюминий (9 : 1);
- 2) мелко измельченный нитрат калия и порошкообразный алюминий (2,3 : 1);
- 3) пероксид бария и порошкообразный алюминий (4 : 1).

В последнем случае к смеси добавляют предварительно растертый хлорат калия, взятый из расчета 0,7 массовых частей на одну массовую часть алюминия.

После смешения (на пластинке или в чашке) компонентов зажигательной смеси ее нельзя растирать в ступке!

Методика синтеза. Синтез ведут в защитной маске. Реакцию проводят в глиняных, магнезиальных или корундовых тиглях, иногда в бумажном кульке, помещенном в песок.

Заполняют тигель на $3/4$ его высоты смесью оксида металла, алюминия и фторида кальция. Смесью утрамбовывают пестиком, делают в ней небольшое углубление, в которое вставляют ленту магния и заполняют углубление зажигательной смесью в форме горки. Если лента магния покрыта слоем оксида, ее следует очистить наждачной бумагой. Затем насыпают вокруг тонким (1–1,5 мм) слоем зажигательную смесь.

Тигель или кулек погружают в песок, помещают в вытяжной шкаф и приспускают его дверцу.

Зажигательную смесь можно поджечь (в присутствии преподавателя!) при помощи горячей магниевой ленты, зажатой в щипцах или вставленной в длинную стеклянную трубку, или же прикосновением к смеси раскаленной стальной проволокой.

По окончании реакции тигель охлаждают. Королек металла отделяют от шлака, взвешивают. Вычисляют выход металла в процентах.

Исследование свойств полученного металла. Составьте и согласуйте с преподавателем план исследования свойств полученного металла. Проведите это исследование. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Почему для восстановления металла методом металлотермии чаще всего в качестве восстановителя применяется алюминий? Какие другие металлы могут использоваться в металлотермических реакциях в качестве восстановителя? При ответе учтите термодинамические параметры возможных реакций.

Где применяют полученный металл в технике? Какие методы используют для его получения в промышленности?

Метаванадат(V) аммония

Меры предосторожности. Каковы меры предосторожности при выполнении операций, которые могут сопровождаться образованием больших количеств газов?

Методика синтеза. Готовят 10 % раствор карбоната натрия, нагревают его до кипения и вносят в него при перемешивании небольшими порциями (*почему?*) оксид ванадия(V). Вещества берут в молярном отношении 1,2 : 1.

После прекращения выделения углекислого газа, если раствор имеет синюю окраску, к нему добавляют по каплям до исчезновения окраски разбавленный раствор перманганата калия. При этом происходит окисление ванадия(IV), содержащегося в качестве примеси в оксиде ванадия(V).

Полученную суспензию фильтруют несколько раз через один и тот же фильтр (*почему?*) до тех пор, пока фильтрат не станет прозрачным. *Какой фильтр и какой прибор для фильтрования можно применять в данном случае?*

Осадок промывают водой до отрицательной реакции в промывных водах на ванадат-ионы (проба фильтрата, подкисленная ~ 3 М раствором серной кислоты, не должна давать желтого окрашивания с пероксидом водорода). *С какой целью промывают осадок, который в дальнейшем не используется для получения заданного вещества?*

Собирают промывные воды, соединяют их с ранее полученным раствором (*зачем?*), нагревают до температуры ~ 60 °С и в горячий раствор добавляют такое количество 30 % раствора хлорида аммония, чтобы на каждый моль первоначально взятого оксида ванадия(V) приходилось 10 моль хлорида аммония.

Выпавшие после охлаждения раствора кристаллы метаванадата аммония отделяют (*как это сделать?*), промывают небольшими порциями холодной воды до отрицательной реакции в промывных водах на хлорид-ионы, сушат между листами фильтровальной бумаги или на воздухе и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Рассмотрите их форму под микроскопом. Испытайте отношение вещества к действию воды (определите pH раствора), концентрированных и разбавленных растворов соляной и серной кислот, щелочи, подкисленного раствора иодида калия, раствора пероксида водорода. Исследуйте поведение вещества при нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. С учетом проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости, термической устойчивости, окислительно-восстановительных свойствах соли.

Как зависит состав ванадата, образующегося в растворе, от концентрации и pH раствора?

Двойной сульфат калия-хрома(III)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная серная кислота и этиловый спирт и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Температура исходных растворов и реакционной смеси на протяжении всего процесса должна поддерживаться около 0 °С. *Как обеспечить такую температуру?*

К охлажденному 10 % раствору дихромата калия осторожно при перемешивании приливают полуторное, по сравнению с вычисленным по уравнению реакции, количество концентрированной серной кислоты.

Смесь охлаждают и при постоянном перемешивании вводят в нее по каплям этиловый спирт (*какова его роль в данной реакции?*) до полного изменения окраски. *Чем можно заменить этиловый спирт в данном синтезе?*

Раствор оставляют для кристаллизации. Если требуется ускорить выделение кристаллов, раствор рекомендуется предварительно упарить. *В каком из этих случаев и почему образуются более крупные и интенсивно окрашенные кристаллы?*

Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора и сушат между листами фильтровальной бумаги. *Почему рекомендуются такие условия сушки?*

Высушенное вещество взвешивают и переносят в сухую пробирку с пробкой. Хранят в плотно закрытой пробирке (*почему?*). Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет полученных кристаллов, сравните с цветом кристаллов других солей хрома(III). Рассмотрите под микроскопом форму кристаллов и опишите ее. Испытайте, что происходит с веществом при длительном хранении на воздухе, при нагревании. Исследуйте его отношение к действию воды. Какие химические процессы протекают в растворе? Измерьте pH раствора.

Испытайте отношение вещества к действию соляной и азотной кислот, небольшого количества и избытка растворов щелочей, аммиака, пероксосульфата, хлора или брома в щелочном растворе, действию порошка цинка в кислом растворе.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. При объяснении окислительно-восстановительных свойств используйте значения окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих ионы Cr^{3+} .

Какие из наблюдаемых эффектов подтверждают правомерность отнесения полученного вещества к числу двойных солей? Чем отличаются двойные соли от типичных комплексных соединений?

Где находят применение хромокалиевые квасцы?

Чем объяснить различную устойчивость на воздухе разных кристаллогидратов: одни — выветриваются, другие — расплываются, третьи — устойчивы?

Хромат натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют твердые щелочи при работе с ними? Каковы меры предосторожности при растирании твердой щелочи и нитрата калия, при работе с высокотемпературными печами и расплавами веществ? Какие операции в данном синтезе следует обязательно проводить в защитной маске?

Методика синтеза. Синтез ведут в твердой фазе при высокой температуре.

Готовят смесь из заранее тщательно измельченных гидроксида калия, карбоната калия, нитрата натрия и оксида хрома(III). При этом гидроксид, карбонат и нитрат калия берут в молярном соотношении 1,8 : 0,72 : 1.

Какова роль карбоната калия и нитрата натрия? Можно ли заменить их другими веществами?

Смесь переносят в железный тигель, который помещают в муфельную печь и нагревают в течение ~ 30 мин при температуре ~ 400 °С. *Почему не рекомендуется температура >> 400 °С?*

После окончания нагрева тигель охлаждают и обрабатывают его содержимое небольшими порциями воды. *Что при этом переходит в раствор?* Полученный раствор фильтруют и упаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки, после чего раствор охлаждают и осадок отделяют на фильтре. При нагревании могут появляться хлопья зеленого оксида хрома, тогда раствор нужно дополнительно фильтровать, пока их появление не прекратится.

На чем основано разделение хромата и нитрита натрия, образующихся при нагревании смеси и способных переходить в раствор при обработке продуктов прокаливания водой?

При необходимости осадок перекристаллизовывают.

Сушат вещество при температуре ~ 105 °С. Затем его взвешивают и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Рассмотрите их форму под микроскопом.

Испытайте отношение вещества к воде, действию разбавленных и концентрированных соляной и серной кислот при комнатной температуре и нагревании, подкисленного раствора пероксида водорода в присутствии небольшого количества диэтилового эфира, растворов иодида и сульфида щелочного металла, хлорида бария, нитрата свинца.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах хроматов. Приведите обоснование этих свойств с учетом окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих хромат- и дихромат-ионы. На основании справочных данных сделайте вывод об изменении окислительной способности хромата с изменением среды раствора.

Каково влияние степени гомогенности реакционной смеси, дисперсности реагентов, упорядоченности их структуры, температуры нагрева на скорость реакций в твердой фазе? Почему синтез в твердой фазе часто требует весьма длительного нагрева?

***Демонстрационный эксперимент.** Опыт проводят под тягой (!). Тщательно перемешивают 2 г тонкоизмельченного (защитная маска) хромата калия и 0,32 г сахарной пудры. Смесь помещают на железный лист, добавляют несколько капель этилового спирта и осторожно поджигают. Прокомментируйте проведенный опыт.

Дихромат аммония

Меры предосторожности. Какую опасность представляют аммиак и оксид хрома(VI)? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами? Каковы меры первой помощи при отравлении аммиаком, при ожоге оксидом хрома(VI)?

Методика синтеза. Исходя из оксида хрома(VI) и воды готовят 45 % (в пересчете на CrO_3) раствор.

Охлаждают этот раствор до 0°C и приливают к нему по каплям при непрерывном перемешивании и охлаждении 10–15 % раствор аммиака.

Оксид хрома(VI) и аммиак берут в стехиометрическом соотношении. *Какие продукты могут получиться при нарушении этого соотношения? Как это скажется на окраске раствора?*

Полученный раствор фильтруют (*какие фильтры можно использовать для этого?*), упаривают на водяной бане до появления на его поверхности кристаллов и охлаждают.

Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают небольшими порциями ледяной воды (*почему ледяной?*), сушат вначале между листами фильтровальной бумаги, а затем в сушильном шкафу при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$. *Почему нельзя сушить при более высокой температуре?*

Полученные кристаллы взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Рассмотрите их форму под микроскопом.

Испытайте отношение вещества к нагреванию, действию воды (определите рН раствора), разбавленных и концентрированных соляной и серной кислот при комнатной температуре и нагревании, раствора щелочи, подкисленного раствора сульфата железа(II), растворов иодида и сульфида калия, хлорида бария.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах дихромата аммония, возможности перехода дихромат-ионов в хромат-ионы. Приведите обоснование окислительно-восстановительных свойств с учетом величин редокс-потенциалов систем, содержащих дихромат-ионы. Сделайте вывод о том, как изменяется окислительная способность соединений хрома(VI) с изменением среды раствора.

***Демонстрационный эксперимент.** «Извержение вулкана». Опыт надо вести в защитной маске! Из листа плотной бумаги делают конус («вулкан»). Вверху конуса должно быть отверстие. На подставку, помещенную на лист жести, ставят тигель, заполненный на $1/3$ песком, и сверху насыпают дихромат аммония, в котором делают углубление и насыпают в него перманганат калия. Тигель накрывают конусом. Через отверстие конуса вносят несколько капель концентрированной серной кислоты, а затем несколько капель этилового спирта или глицерина. Вместо зажигательной смеси (KMnO_4 , H_2SO_4 и спирт) можно использовать сильно нагретую стеклянную палочку, которой касаются дихромата аммония. Через несколько секунд начинается реакция. Эффект «извержения» можно усилить, если дихромат аммония предварительно смешать с опилками магния. При этом с «левой» будут вылетать «раскаленные камни». Опыт прокомментируйте.

***Кремниевольфрамовая кислота**

Меры предосторожности. Какую опасность при работе представляют соляная кислота, диэтиловый эфир, соединения кремния и вольфрама?

Методика синтеза. К 0,4 М раствору вольфрамата натрия при энергичном перемешивании (*как это осуществить?*) по каплям добавляют 6 М раствор соляной кислоты до нейтральной реакции среды.

После этого в реакционную смесь вносят свежеприготовленный гель кремниевой кислоты, взятый с избытком ~ 20 % и полученный согласно следующей схеме. В возможно меньшем количестве охлажденной воды растворяют метасиликат натрия и при перемешивании добавляют к нему до слабокислой реакции концентрированную соляную кислоту. После образования геля добавляют еще некоторый избыток соляной кислоты, декантируют жидкость и промывают осадок несколько раз холодной водой методом декантации, если разделение осадка и промывной жидкости достигается достаточно быстро, или же промывают на воронке Бюхнера.

Смесь вольфрамовой и кремниевой кислот кипятят около 2 ч, непрерывно перемешивая и поддерживая при этом постоянные объем раствора и pH (< 7) путем добавления соответственно воды и небольших количеств разбавленной соляной кислоты. Следует учесть, что если при кипячении растворов с осадками смесь постоянно не перемешивать, может произойти выброс смеси.

Кипячение прекращают, когда отфильтрованная проба раствора при добавлении разбавленной соляной кислоты не дает осадка вольфрамовой кислоты. После этого смесь фильтруют, фильтрат охлаждают, переносят в делительную воронку, добавляют диэтиловый эфир и сильно встряхивают.

Затем небольшими порциями вносят в делительную воронку концентрированную, охлажденную льдом соляную кислоту, каждый раз сильно встряхивая смесь. Если жидкость нагревается, воронку охлаждают снаружи.

Смеси дают отстояться, потом нижний (маслянистый) слой отделяют в колбу. Реакция считается законченной, если при новом добавлении соляной кислоты в делительную воронку на линии раздела эфира с раствором маслянистые капли не образуются.

Масло обрабатывают приблизительно равным объемом воды, а эфир удаляют, продувая при слабом нагревании сухой воздух.

Оставшийся прозрачный раствор кислоты выдерживают в вакуум-эксикаторе до начала кристаллизации, а затем над твердым гидроксидом натрия для поглощения избытка соляной кислоты.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте, как оно относится к нагреванию. Объясните химизм процессов, происходящих при кипячении смеси вольфрамовой и кремниевой кислот.

Каков возможный состав полученного продукта? К какому классу химических соединений его можно отнести?

Оксид марганца(IV)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют перманганат калия, твердые щелочи и их растворы и каковы меры предосторожности при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Готовят 5 % раствор перманганата калия, 10 % – гидроксида калия и 15 % – глюкозы. Эти вещества берут в молярном отношении 1 : 0,06 : 2,3.

Растворы щелочи и глюкозы смешивают. Полученный при этом раствор, а также раствор перманганата калия охлаждают до 0 °С.

По каплям при постоянном интенсивном перемешивании, поддерживая температуру $\sim 0^\circ\text{C}$, раствор перманганата вносят в раствор, содержащий щелочь и глюкозу. *Как осуществить эту операцию? Предложите и обсудите с преподавателем схему прибора.*

Если после окончания реакции наряду с коллоидным диоксидом марганца (как можно судить о его наличии?) образуется осадок (гель) этого вещества, то последний можно перевести в коллоидное состояние (золь) путем продолжительного встряхивания суспензии или же добавлением к ней по каплям при перемешивании $\sim 10\%$ раствора щелочи. Следует добиться образования устойчивого золя оксида марганца(IV). Проверьте его стабильность, выдержав при комнатной температуре в течение ~ 30 мин.

Какова роль в данном синтезе глюкозы, щелочи, интенсивности перемешивания раствора, температуры?

Исследование свойств полученного вещества. В целях исследования устойчивости коллоидного раствора часть его оставьте до следующего занятия, к другой части добавьте воду, к третьей — концентрированный, к четвертой — разбавленный растворы щелочи.

Испытайте отношение коллоидного оксида марганца(IV) к действию разбавленных и концентрированных растворов соляной, серной и азотной кислот при комнатной температуре и нагревании, пероксодисульфата натрия в щелочной среде, иодида калия в подкисленном растворе, пероксида водорода. Для сравнения проведите указанные реакции с твердым оксидом марганца(IV).

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. Дайте обоснование окислительно-восстановительных свойств оксида марганца(IV), приведя значения редокс-потенциалов систем, включающих MnO_2 .

*Чем отличаются коллоидные растворы от истинных? Сформулируйте в общих чертах условия, способствующие образованию коллоидного оксида марганца(IV). Для этого дополнительно исследуйте зависимость состояния «гель-золь» оксида марганца(IV), образующегося при взаимодействии перманганата калия с глюкозой, от среды раствора, проведя реакцию в сильнощелочной (50 % раствор щелочи) и нейтральной средах.

Оксалат марганца(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляет перманганат калия? Каковы меры предосторожности при проведении операций, которые могут сопровождаться выделением больших количеств газов?

Методика синтеза. К насыщенному при 60°C раствору щавелевой кислоты при постоянном перемешивании и нагревании по каплям приливают насыщенный при той же температуре раствор перманганата калия. *Предложите схему прибора для проведения этой операции.*

Щавелевая кислота берется с 10 % избытком по отношению к рассчитанному количеству. *Можно ли изменить порядок сливания растворов? Почему берется избыток кислоты?*

Полученную смесь переносят в колбу, закрывают ее пробкой, в которую вставлен клапан Бунзена (зачем?), и оставляют на некоторое время. Образовавшийся

осадок промывают несколько раз водой методом декантации, затем отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при температуре не более 100 °C (*почему?*) и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте его отношение к нагреванию, действию разбавленных и концентрированных азотной и серной кислот при комнатной температуре и при нагревании, растворов щелочей, аммиака, окислителя (подберите самостоятельно) в нейтральной и щелочной средах.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойствах вещества. Чем обусловлены последние?

***Декагидрат манганата(V) калия**

Меры предосторожности. Какую опасность представляют перманганат калия и щелочи при работе с ними? Каковы меры предосторожности при растирании перманганата калия и сульфита калия?

Методика синтеза. Синтез ведут при температуре –10 °C. Какую охлаждающую смесь можно использовать для поддержания такой температуры и как такую смесь приготовить?

Готовят 75 см 30 % раствора гидроксида калия, который охлаждают до –10 °C.

Мелко измельчают перманганат и сульфит калия (*вместе или по отдельности?*). Вещества берут в стехиометрическом соотношении.

Отмеряют необходимый для реакции объем 30 % раствора щелочи и в стакан или колбу с этим раствором, помещенные в охлаждающую смесь, вносят небольшими порциями измельченный перманганат калия.

При постоянном перемешивании туда же небольшими порциями в течение 10 мин добавляют измельченный сульфит калия. На дне охлаждаемого сосуда образуется кристаллический осадок.

Этот осадок быстро отфильтровывают (*какой фильтр можно использовать?*) и на фильтре промывают охлажденным до –10 °C раствором щелочи, переносят в сухой, заранее взвешенный бюкс и взвешивают.

Почему осадок не рекомендуется сушить? Почему операции отделения и промывки осадка рекомендуется проводить быстро?

Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Что происходит с ним при хранении на воздухе? Испытайте отношение его к действию большого количества воды, концентрированной и разбавленной соляной кислоты, разбавленных серной и азотной кислот, подкисленных растворов иодида и сульфида щелочного металла, растворов тиосульфата натрия и пероксида водорода.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах полученного вещества. Дайте обоснование этих свойств с учетом степени окисления атома марганца в манганате(V) натрия.

Манганат(VI) калия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют щелочи и каковы меры предосторожности при работе с ними? Каковы меры предосторожности при работе с высокотемпературными печами и расплавами веществ? Какие операции в данном синтезе обязательно следует выполнять в защитной маске?

Методика синтеза. Синтез ведут в твердой фазе при высокой температуре. Тщательно растирают гидроксид калия и карбонат калия.

Готовят смесь гидроксида калия, карбоната калия, хлората калия и оксида марганца(IV). Оксид марганца(IV) и хлорат калия берут в стехиометрическом соотношении и на каждый моль хлората берут 2 моль гидроксида и 1,5 моль карбоната калия.

Какова роль карбоната и хлората калия? Можно ли хлорат заменить другим веществом?

Смесь осторожно перемешивают, переносят в железный тигель, помещают в муфельную печь и нагревают в течение ~ 30 мин при температуре ~ 400 °С. *Почему не рекомендуется температура > 400 °С?*

После окончания нагрева тигель охлаждают и осторожно обрабатывают его содержимое небольшими порциями воды. Что при этом переходит в раствор?

Полученный раствор переносят в колбу и плотно закрывают ее пробкой. Если необходимо длительное время хранить этот раствор, в него следует добавить несколько гранул твердой щелочи. *Какова ее роль? Почему сосуд с раствором рекомендуется плотно закрыть?*

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет полученного раствора манганата калия. Испытайте отношение его к действию разбавленных и концентрированных соляной, серной и азотной кислот, щавелевой кислоты, хлорной воды, этилового спирта, иодида калия, углекислого газа. Что происходит при сильном разбавлении раствора манганата калия? Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах манганата(VI) калия с учетом степени окисления марганца и величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих манганат-ионы.

Каково влияние степени гомогенности реакционной смеси, дисперсности реагентов, упорядоченности их структуры, температуры нагрева на скорость реакций в твердой фазе? Почему реакции в твердой фазе часто требуют весьма длительного нагревания?

***Демонстрационный эксперимент.** Для проведения опыта «Хамелеон» твердый манганат(VI) калия (взять у лаборанта или прокалить перманганат калия) вносят в четыре пробирки, в которых содержится примерно по 20 см воды, раствора щелочи, раствора тиосульфата натрия и подкисленного раствора соли Мора. Что наблюдается? Прокомментировать опыт.

*Смешанный оксид железа(II, III)

Меры предосторожности. Каковы меры предосторожности при работе с водородом? Каковы правила работы с электроприборами?

Методика синтеза. Синтез ведут при высокой температуре. 1–2 г оксида железа(III), предварительно измельченного в ступке, насыпают в фарфоровую лодочку и вносят в кварцевую трубку, которую помещают в трубчатую печь.

Из аппарата Киппа пропускают очищенный и насыщенный водяным паром водород. *Как это сделать? Предложите схему прибора и согласуйте ее с преподавателем. Почему для восстановления используют не чистый, а насыщенный водяным паром водород?*

Проверяют отсутствие кислорода в смеси водорода и водяного пара (*как это сделать?*), затем нагревают печь до температуры $\sim 500^\circ\text{C}$. Трубки, по которым поступает водяной пар и насыщенный паром водород, должны быть по возможности короткими и защищенными от охлаждения.

Восстановление проводят в течение ~ 30 мин. После этого печь охлаждают в токе водорода.

Полученный продукт извлекают из лодочки, взвешивают и переносят в пробирку с заранее подобранной пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте отношение к магниту исходного оксида железа(III) и полученного смешанного оксида.

Испытайте отношение полученного вещества к действию воды, соляной, серной, азотной кислот при комнатной температуре и при нагревании. Проведите качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Можно ли рассматривать смешанный оксид железа(II, III) как феррит железа(II)? Какое техническое значение он имеет? Где применяется?

*Хлорид железа(III)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют хлор и концентрированная соляная кислота и какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Собирают прибор согласно схеме (рис. 39). Все части прибора должны быть тщательно высушены.

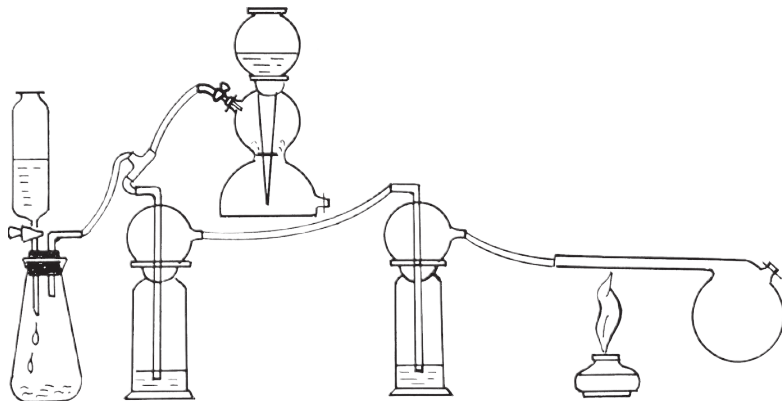


Рис. 39. Схема прибора для получения хлорида железа(III)

В шейку реторты помещают железо (порошок или опилки).

Прибор заполняют сухим чистым хлором. *Как его получают, очищают и сушат?*

С помощью спиртовки или горелки осторожно нагревают (до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$) шейку реторты с железом и продолжают пропускать хлор. Если реакция протекает бурно, нагревание временно прекращают.

По окончании реакции (*как его определить?*) смесь в сосуде охлаждают в токе хлора, а затем вытесняют хлор сухим углекислым газом из аппарата Киппа. *Как получают и осушают углекислый газ?*

Полученное вещество быстро переносят в сухой заранее взвешенный бюкс или пробирку с оттянутым концом, которую затем запаивают, и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Для изучения свойств полученного вещества можно использовать его остатки в приборе.

Отметьте цвет вещества. Исследуйте, что происходит с ним на воздухе. Испытайте его отношение к действию воды и определите pH раствора. Проведите качественные реакции на ионы Fe^{3+} и Cl^- .

Испытайте отношение хлорида железа(III) к действию растворов карбоната, иодида, сульфида, сульфита щелочного металла, действию небольшого количества и избытка щелочи. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод о гидролизуемости, устойчивости на воздухе, окислительно-восстановительных свойствах вещества. Последние объясните с учетом величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих ионы Fe^{3+} .

Какова структура хлорида железа(III) в твердом и газообразном состоянии? Какое координационное число характерно для железа в кристаллическом хлориде железа(III)?

Можно ли получить безводный хлорид железа(III) путем термической дегидратации гексагидрата хлорида железа(III); в результате обменной реакции в растворе; при растворении железа в соляной кислоте?

Двойной сульфат аммония-железа(III)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированные серная и азотная кислоты, оксиды азота и каковы меры предосторожности при работе с этими веществами? Каковы правила смешивания концентрированной серной кислоты и воды?

Методика синтеза. Готовят необходимое количество 15 % раствора сульфата железа(II), растворяя последний в 10 % растворе серной кислоты. *Почему рекомендуется растворять соль железа в серной кислоте?*

Полученный раствор подогревают до $30\text{--}40^\circ\text{C}$ и, медленно перемешивая, приливают к нему концентрированную азотную кислоту до окончания реакции. *Как объяснить наблюдаемое при этом изменение окраски? Как проверить полноту окисления ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} ? Раствор нагревают на водяной бане для удаления избытка азотной кислоты и оксидов азота. Где необходимо проводить эту операцию? Как оценить полноту удаления азотной кислоты?*

Если при нагревании раствор станет сиропобразным, добавляют к нему не-большое количество воды до исчезновения сиропа и далее раствор упаривают до появления на его поверхности кристаллической пленки.

К такому насыщенному раствору при перемешивании приливают горячий под-кисленный серной кислотой 25 % раствор сульфата аммония. *Почему при этом не-обходимо строгое соблюдение стехиометрического соотношения реагентов?*

Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и медленно охлажда-ют до 0 °С. Если кристаллы при охлаждении выпадают медленно, раствор следу-ет немного упарить и снова охладить.

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора (*как это сделать?*) и су-шат между листами фильтровальной бумаги. *Почему рекомендуются такие усло-вия сушки?*

Полученное вещество взвешивают и переносят в сухую пробирку с заранее по-добранной пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Рассмотрите под микроскопом и сравните форму кристаллов полученного вещества и исходных сульфатов же-леза(III) и аммония.

Что происходит с веществом на воздухе, при нагревании? Испытайте отно-шение полученного вещества к действию воды. Какие химические процессы при этом протекают? Определите pH раствора.

Проведите качественные реакции на ионы NH_4^+ , Fe^{3+} и SO_4^{2-} . Испытайте от-ношение полученного вещества к действию растворов щелочи, аммиака, сульфи-да, иодида, роданида щелочного металла. Отметьте и объясните наблюдаемые эф-фекты, напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод о характере дис-социации полученного вещества в водном растворе, его гидролизваемости, тер-мической устойчивости, окислительно-восстановительных свойствах. Послед-ние объясните с учетом окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих ионы Fe^{3+} .

Какие вещества относятся к числу двойных солей? Чем они отличаются от типичных комплексных соединений? На каком основании полученное вещество относят к числу двойных солей? При подготовке ответа на этот вопрос сравните константы нестойкости ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$.

***Тригидрат триоксалатоферрата(III) калия**

Меры предосторожности. Какую опасность представляют азотная кислота, ок-сиды азота и аммиак и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Готовят 20 % раствор соли железа(III), используя для этой цели заранее подкисленную воду (*зачем?*).

К полученному раствору постепенно при перемешивании приливают избы-ток раствора аммиака до полного осаждения ионов Fe^{3+} (*как проверить полноту осаждения?*).

Выпавший осадок (*каков его состав и цвет?*) промывают методом деканта-ции, отделяют от раствора на воронке Бюхнера и промывают несколько раз не-

большим количеством горячей воды до отрицательной реакции в промывных водах на сульфат-ионы.

Влажный осадок вносят порциями в нагретый до 35–40 °С 30 % раствор, содержащий стехиометрическое количество гидрооксалата калия или смеси оксалата калия и щавелевой кислоты, взятых в молярном отношении 1 : 1.

Растворение осадка в гидрооксалате и все последующие операции следует проводить в затемненной посуде или при красном свете (*почему?*).

Полученный раствор фильтруют, фильтрат упаривают до начала кристаллизации и охлаждают.

Выпавшие кристаллы (*каков их цвет?*) отсасывают, промывают водой, а затем этиловым спиртом. *Как можно осуществить фильтрование, упаривание, отделение осадка в затемненной посуде?*

Вещество сушат в затемненном эксикаторе, переносят в сухую зачерненную заранее взвешенную пробирку с пробкой, взвешивают и вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Испытайте отношение полученного вещества к действию света, нагреванию, воде, растворам щелочи, гексацианоферрата(II) калия, роданида аммония или калия, концентрированной азотной кислоты.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод о термической устойчивости, светочувствительности, особенностях диссоциации в водном растворе и окислительно-восстановительных свойствах полученного вещества. Чем обусловлены последние?

К какому классу комплексных соединений относят триоксалатоферрат калия? Напишите выражение для константы нестойкости комплексного иона и найдите в справочнике ее численное значение. Каково координационное число атома железа в этом комплексе?

Хлорид гексамминкобальта(III)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированный раствор аммиака и соединения кобальта?

Методика синтеза. Готовят смесь хлорида кобальта(II), хлорида аммония и воды в молярном отношении 1 : 3 : 18. Смесь взбалтывают до растворения большей части солей, добавляют к ней равный объем 25 % раствора аммиака и активированный уголь (~ 0,025 массы исходного хлорида аммония) и пропускают (рис. 40) сильную струю воздуха (*с какой целью?*) до изменения окраски раствора. Для ускорения реакции к смеси можно добавить 1–2 см³ пероксида водорода. *Для чего необходим активированный уголь?*

После окончания реакции осадок отделяют на воронке Бюхнера, снимают с фильтра и обрабатывают при нагревании на плитке 0,1 М раствором соляной кислоты до полного растворения кристаллов.

Затем отделяют уголь, фильтруя смесь в горячем виде. Кристаллы комплекса из фильтрата осаждают добавлением к нему равного объема концентрированной соляной кислоты (*какова ее роль?*) при охлаждении смеси до 0 °С.

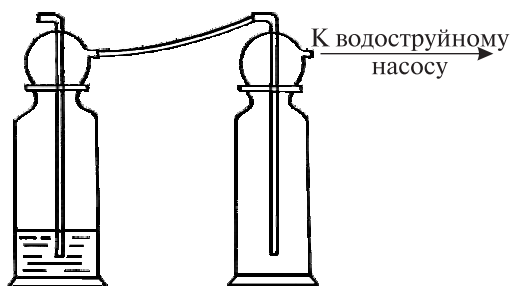


Рис. 40. Схема установки для получения хлорида гексамминкобальта(III)

Полученные кристаллы отделяют, промывают на фильтре этиловым спиртом, сушат при температуре не выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*почему?*), взвешивают и помещают в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Испытайте отношение вещества к действию концентрированных и разбавленных растворов серной кислоты, щелочи, раствора нитрата серебра. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

На какие ионы диссоциирует полученная комплексная соль в водном растворе? Напишите выражение константы нестойкости комплексного иона. Найдите в справочнике значения констант нестойкости ионов амминкомплексов кобальта(II) и (III), сделайте вывод об их сравнительной устойчивости.

Гексанитрокобальтат(III) натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная уксусная кислота и оксиды азота? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Насыщенные при комнатной температуре растворы хлорида кобальта(II) и нитрита натрия, взятых в молярном отношении 1 : 10, нагревают до $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$, сливают их и к полученному раствору при постоянном перемешивании небольшими порциями добавляют 50 % раствор уксусной кислоты, объем которой должен быть равен объему раствора хлорида кобальта(II). Через образовавшуюся смесь в течение 30–40 мин пропускают сильную струю воздуха (см. рис. 40).

После пропускания воздуха к смеси при перемешивании приливают тонкой струйкой равный объем этилового спирта (*зачем?*). Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают спиртом, затем диэтиловым эфиром, сушат на воздухе и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Можно ли при проведении данного синтеза хлорид кобальта(II) заменить другой солью кобальта? Какова роль нитрита натрия, уксусной кислоты, пропускаемого через раствор воздуха?

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте отношение его к действию растворов соли калия, аммиака, щелочи, концентрированных и разбавленных соляной, серной и азотной кислот. Определите, что происходит с полученным веществом при нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. Напишите выражение константы нестойкости иона гексанитрокобальтата(III).

Феррит кобальта(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют твердая щелочь и ее растворы и каковы меры предосторожности при работе с ними?

Методика синтеза. Готовят 10 % растворы гидроксида натрия (его берут с ~ 10 % избытком относительно рассчитанного) и растворы солей железа(III) и кобальта(II). Растворы этих двух солей смешивают.

В нагретый до 80–90 °С раствор щелочи при постоянном перемешивании, поддерживая указанную температуру, вносят нагретый до той же температуры раствор солей кобальта(II) и железа(III). *Предложите и согласуйте с преподавателем схему прибора, в котором можно осуществить эти операции.*

Проверяют полноту осаждения ионов Fe^{3+} и Co^{2+} (как это сделать?) и измеряют pH раствора после осаждения. *Почему рекомендуется указанный порядок смешивания растворов?*

Продолжая перемешивание, выдерживают образовавшуюся суспензию при 80–90 °С в течение часа. *Почему рекомендуется вести синтез при нагревании? Какие вещества могут выпасть в осадок при смешивании растворов при комнатной температуре?*

Проследите, как меняется цвет осадка в процессе его старения в горячем маточном растворе. *Объясните возможную причину этого изменения.*

После окончания нагрева стакан с суспензией охлаждают и помещают на постоянный магнит. *Что при этом наблюдается?*

Осадок отделяют от маточного раствора и промывают водой методом магнитной декантации (для этого к осадку добавляют воду, смесь перемешивают, помещают на магнит и затем декантируют промывную воду) до нейтральной среды в промывных водах. Следите, чтобы слой воды над осадком не начал окрашиваться в коричневый цвет. *На что это может указывать? Какое явление называют пептизацией?*

Отмытый осадок сушат при 100–105 °С и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте окраску вещества в сравнении с окраской гидроксидов $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Испытайте отношение полученного продукта к действию разбавленных и концентрированных соляной, серной, азотной кислот, концентрированного раствора аммиака.

Исследуйте поведение частиц вещества в поле действия постоянного магнита.

К соединениям каких классов может быть отнесено полученное вещество? Что служит основанием для такого отнесения?

*Получение коллоидного раствора феррита кобальта в органическом растворителе (магнитной жидкости)

К отмытому осадку феррита, полученному по методике, описанной выше, и находящемуся в стакане в виде водной суспензии, добавляют раствор олеиновой кислоты в углеводороде (декане, октане, гептане) и смесь интенсивно перемешивают.

вают. Количество олеиновой кислоты должно составлять 20–25 % по весу от выхода феррита кобальта, а количество углеводорода превышать вес феррита в 4–5 раз.

Наблюдается разделение смеси на нижний водный слой и верхний слой коллоидного раствора. Разделение двух слоев проводится с помощью делительной воронки. *Почему частицы феррита увлекаются в углеводородный слой?*

К нагретой суспензии осадка феррита в воде, помещенной на водяную баню (60 °C), при постоянном перемешивании добавляют 25 % раствор аммиака, а затем и олеиновую кислоту в эквимольном количестве. При этом происходит образование олеата аммония (поверхностно-активное вещество – ПАВ) в присутствии частиц феррита. Количество ПАВ по весу должно составлять 75–80 % от массы феррита кобальта. Перемешивание продолжают до образования устойчивого коллоидного раствора (10–15 мин). Каков механизм стабилизации мелких частиц феррита в воде?

Гидроксид никеля(III)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют твердая щелочь и ее растворы и каковы меры предосторожности при работе с ними?

Методика синтеза. К насыщенному раствору соли никеля(II) добавляют рассчитанное количество 30 % раствора гидроксида натрия и 20 % раствора гипохлорита натрия. Отношение объемов раствора гипохлорита натрия и насыщенного раствора соли никеля(II) должно составить 1 : 2.

Реакционную смесь, полученную при сливании растворов соли никеля, щелочи и гипохлорита, перемешивают в течение ~ 5 мин, проверяют полноту окисления никеля(II). *Как это можно сделать?*

Выпавший осадок отделяют, промывают горячей водой, сушат при 100–105 °C и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте отношение его к действию разбавленных и концентрированных соляной, серной и азотной кислот при комнатной температуре и при нагревании, щелочей и раствора аммиака. Определите, что происходит с веществом при нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод о кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойствах гидроксида никеля(III). Выполните их обоснование с учетом окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих производные Ni(II) и Ni(III) в различных средах.

*Хлорид никеля(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют хлор и этиловый спирт и каковы меры предосторожности при работе с хлором?

Методика синтеза. Синтез ведется в неводной среде. В качестве неводного растворителя используется абсолютированный этиловый спирт.

Для синтеза хлорида никеля(II) нужно получить ~ 1–2 г свежевосстановленного порошкообразного никеля.

Для этой цели готовят определенное количество 20 % раствора соли никеля(II), раствор подщелачивают, добавляют к нему 10–15 капель разбавленного раствора хлорида палладия (*с какой целью?*), нагревают до 70–80 °С и вносят гипофосфит натрия. Массовое отношение соли никеля и твердого гипофосфита составляет ~1 : 8. *Какую роль играет гипофосфит натрия? Почему требуется подщелачивать раствор?*

Выпавший осадок отделяют на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой и 2–3 раза небольшим количеством этилового 96 % спирта, а затем (последняя порция) абсолютированным спиртом.

Порошок металлического никеля помещают в сухую двугорлую колбу (рис. 41), помещенную на магнитную мешалку, и приливают такое количество абсолютированного этилового спирта, чтобы он полностью покрыл порошок никеля.

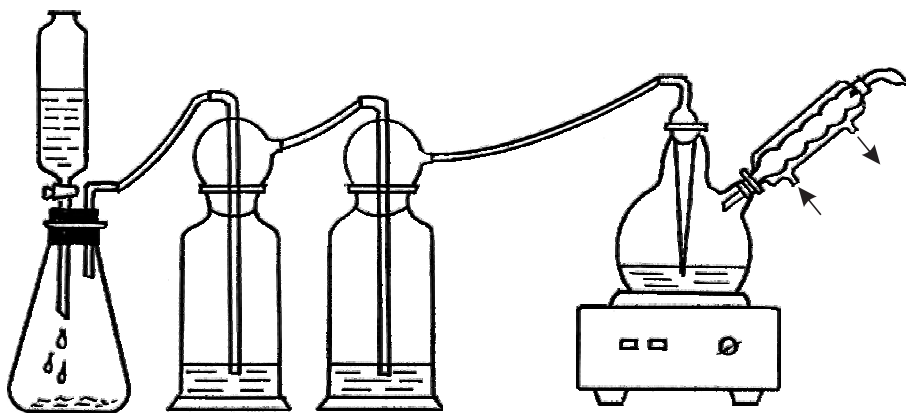


Рис. 41. Схема прибора для получения хлорида никеля(II)

Смесь перемешивают, пропускают через нее ток очищенного сухого хлора (*почему сухого?*) и нагревают при 60–70 °С. По мере протекания реакции цвет смеси может изменяться от зеленого через зеленовато-желтый до желтого. *О чем это свидетельствует?*

По окончании реакции осадок быстро отфильтровывают через сухой стеклянный фильтр и переносят в заранее взвешенный сухой бюкс. Фильтрат сдают лаборанту. Продукт взвешивают и вычисляют его выход в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте его цвет. Как и почему он изменяется при хранении вещества на воздухе?

Проведите качественные реакции на хлорид-ионы и ионы никеля(II). Испытайте отношение вещества к действию воды (определите pH раствора), небольших количеств и избытка растворов аммиака и щелочи.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Какова природа химических связей в полученном соединении? Кристаллогидраты какого состава образует хлорид никеля(II)?

Можно ли получить безводный хлорид никеля(II) путем термической дегидратации его кристаллогидрата; при термическом разложении хлорида гексаамминникеля(II) или тетраамминникеля(II); в результате обменной реакции в растворе?

Пероксид меди(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют 30 % раствор пероксида водорода, соли меди, пероксиды металлов и каковы меры предосторожности при работе с пероксидами?

Методика синтеза. Синтез ведут при пониженной ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуре. *Почему? Какая охлаждающая смесь может быть использована для обеспечения этой температуры и как ее приготовить?*

30 % раствор пероксида водорода, взятый в 10-кратном количестве относительно рассчитанного по уравнению реакции, подщелачивают добавлением 5–6 см³ 2 М раствора щелочи и охлаждают до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. *Почему при этой температуре раствор не замерзает?*

После этого к раствору добавляют по каплям при постоянном перемешивании насыщенный при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствор сульфата меди(II).

Сразу после этого к реакционной смеси приливают $\sim 50\text{ см}^3$ этилового спирта, предварительно охлажденного до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Выпавшие кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, помещенном в охлаждающую смесь.

Оставшийся после отделения осадка раствор, содержащий спирт, сдают лаборанту.

Полученное вещество переносят в сухую заранее взвешенную чистую пробирку с пробкой и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Почему не рекомендуется высушивание вещества? Определите, что происходит с ним на воздухе. Испытайте его отношение к действию воды, растворов соляной, серной, азотной кислот, подкисленных растворов иодида и сульфида щелочного металла.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах пероксида меди(II).

*Как можно объяснить малую устойчивость пероксидных соединений *d*-элементов? Какая основная реакция будет протекать при смешивании растворов пероксида водорода и соли меди(II) при комнатной и более высокой температуре?

Роданид меди(I)

Меры предосторожности. Следует учесть, что диметилформамид опасен при длительном вдыхании его паров и всасывании через кожу (поэтому опасаться попадания на кожу!).

Методика синтеза. Синтез ведется в неводной среде. В качестве неводного растворителя используется диметилформамид (сокращенное название ДМФА, формула $(\text{CH}_3)_2\text{NOCH}$).

В $\sim 150\text{ см}^3$ ДМФА в колбе или стакане вносят 1 г тонкого порошка меди и необходимое количество роданида аммония. Реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревают на воздухе при температуре $\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до полного израсходования меди. *Какова роль воздуха в этом процессе?*

Если медь реагирует очень медленно, можно внести в смесь еще небольшое количество роданида аммония. *Чем опасен большой избыток роданида?*

После окончания реакции к смеси добавляют $\sim 300 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и перемешивают. При этом наблюдается выпадение осадка синтезируемого вещества.

Осадок отделяют и промывают методом декантации, затем отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при $100\text{--}105^\circ\text{C}$ и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

**Возможно ли в ходе данного синтеза образование соединений меди(II)? Если да, то на какой стадии синтеза гарантируется их отделение?*

***Гексагидроксокупрат(II) бария**

Меры предосторожности. Какую опасность представляют твердые щелочи и концентрированные растворы щелочей? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ними? (Следует учесть, что в данной работе приходится иметь дело с горячими концентрированными растворами щелочей.)

Методика синтеза. Синтез ведут (обязательно!) в защитной маске и используют защитный экран. К 50 % раствору гидроксида натрия приливают 10 % раствор бромид (хлорид) меди(II). Вещества берут в массовом отношении 30 : 1.

Раствор нагревают до $\sim 70^\circ\text{C}$ и при наличии осадка фильтруют через стеклянный фильтр.

Фильтрат переносят в трехгорлую колбу (рис. 42), снабженную холодильником, мешалкой и термометром, и нагревают до 130°C .

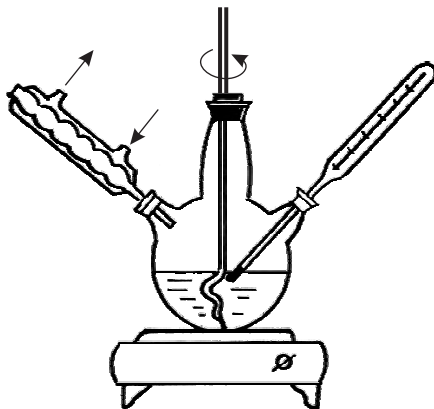


Рис. 42. Схема установки для синтеза гексагидроксокупрата(II) бария

По достижении указанной температуры термометр заменяют капельной воронкой и добавляют через нее при медленном перемешивании горячий ($\sim 70^\circ\text{C}$) насыщенный раствор хлорида бария, содержащий 1,5-кратное по сравнению с рассчитанным по уравнению реакции количество BaCl_2 .

Эту операцию проводят с особой осторожностью, чтобы избежать выброса пара.

Выпавший осадок быстро отделяют от маточного раствора (*как?*), промывают этиловым спиртом, ацетоном, диэтиловым эфиром.

Сухое вещество переносят в заранее взвешенный бюкс, плотно закрывают и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте отношение вещества к действию воды, концентрированных и разбавленных соляной, серной кислот, аммиака. Испытайте, что происходит с веществом при его длительном хранении на воздухе, нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите выражение константы нестойкости гексагидроксокупрат-иона. Какова пространственная конфигурация этого иона?

Тетрагидроксоцинкат натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют твердые щелочи и их концентрированные растворы и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ними? Следует учесть, что в данной работе приходится иметь дело с горячими концентрированными растворами щелочей.

Методика синтеза. Синтез ведут в защитной маске и используют защитный экран.

Взвешенное количество оксида цинка вносят в 50 % раствор гидроксида натрия, содержащий 3,5-кратный его избыток по сравнению с рассчитанным по уравнению реакции.

Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником до полного растворения оксида цинка. Горячий раствор при наличии осадка фильтруют (*какой фильтр используют для этого?*) и охлаждают до 0 °С.

Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора (*каким образом?*), сушат в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция, помещают в сухой, заранее взвешенный бюкс и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте отношение вещества к действию воды (небольшого количества и избытка), растворов соляной и серной кислот, насыщенного раствора сероводорода, углекислого газа, его поведение при нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите выражение константы нестойкости тетрагидроксоцинкат-иона. Какова его пространственная конфигурация?

5.8. СИНТЕЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Оксид свинца(IV)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с электрическим током? Какую опасность представляют соединения свинца?

Методика синтеза. Электросинтез ведут в стеклянном электролизере объемом $\sim 100 \text{ см}^3$ со свинцовыми электродами (*чем обусловлен данный выбор?*).

Готовят и наливают в электролизер 500 см^3 суспензии состава 58 г/дм^3 хлорида натрия и 14 г/дм^3 оксида свинца(II). Раствор подкисляют соляной кислотой до $\text{pH} = 2$ (*как это определить?*) и нагревают до 60°C .

Электроды подключают к потенциостату и пропускают электрический ток силой 500 мА в течение 30 мин .

По истечении данного времени электролиз прекращают, электроды вынимают из электролита, тщательно промывают водой и сушат на воздухе. Образовавшийся осадок диоксида свинца отделяют на фильтре, промывают водой, сушат и взвешивают.

Выход продукта (в %) вычисляют по формуле $n = m \cdot F \cdot 100 / I \cdot t \cdot q$, где m — масса полученного вещества; F — число Фарадея; I — сила тока, в А; t — время (с) проведения электросинтеза; q — электрохимический эквивалент вещества.

Напишите уравнения всех реакций, протекающих при электролизе взятого раствора, имея в виду, что процесс окисления оксида свинца(II) идет под действием гипохлорит-ионов, образующихся в ходе электролиза.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет полученного вещества. Испытайте отношения продукта реакции к действию концентрированных соляной, серной и азотной кислот, действию подкисленных растворов иодида щелочного металла, сульфата железа(II), сульфата марганца(II), пероксида водорода.

Обоснуйте наличие окислительно-восстановительных свойств диоксида свинца с учетом степени окисления атома свинца и величин окислительно-восстановительного потенциала систем, содержащих диоксид свинца.

Оксид марганца(IV)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с электроприборами? Какую опасность представляет концентрированная серная кислота и каковы меры предосторожности при работе с ней?

Методика синтеза. Электросинтез ведут в стеклянном электролизере объемом $\sim 100 \text{ см}^3$ со свинцовыми электродами.

Готовят и наливают в электролизер 50 см^3 раствора, содержащего 100 г/дм^3 сульфата марганца(II) и 10 г/дм^3 серной кислоты.

Электроды подключают к выпрямителю и пропускают через раствор в течение 30 мин электрический ток силой $2,5\text{--}3 \text{ А}$. По истечении указанного времени электролиз прекращают, электроды вынимают из электролита, тщательно промывают водой и сушат на воздухе.

Выпавший осадок промывают методом декантации на плотном фильтре или же используя центрифугу. Сушат вещество при температуре 100°C и взвешивают.

Напишите уравнения химических реакций, которые могут протекать на катоде и аноде. Учтите, что в растворе с $\text{pH} < 7$ в используемых условиях возможен процесс перехода: $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте отношение его к действию концентрированных соляной и серной кислот

при комнатной температуре и при нагревании, действию подкисленных растворов иодида щелочного металла и сульфата железа(II).

Сплавьте в тигле смесь небольшого количества полученного вещества, щелочи и нитрата калия (хлората калия) и отметьте изменение окраски смеси.

Внесите небольшое количество вещества в пробирку с раствором пероксида водорода.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Приведите обоснование окислительно-восстановительных свойств оксида марганца(IV) с учетом степени окисления атома марганца и величин окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих MnO_2 . Возможно ли в условиях синтеза окисление соединений Mn(II) до соединений Mn(VI) и Mn(VII) ?

Оксид меди(I)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с электрическим током?

Методика синтеза. Процесс ведут в стеклянном электролизере объемом $\sim 100 \text{ см}^3$ с медными электродами.

Готовят и наливают в электролизер 50 см^3 раствора, содержащего 1 моль/дм³ NaCl и $0,25\text{--}0,5 \text{ г/дм}^3$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в присутствии дихромата уменьшаются потери, связанные с образованием на катоде губчатой меди). Добавлением щелочи доводят pH раствора до 10.

Электролизер с раствором помещают на водяную баню и нагревают до 80°C , после чего электроды подключают к выпрямителю и пропускают электрический ток силой 1–2 А в течение 30 мин.

После окончания процесса осадок отделяют, промывают водой, сушат на воздухе и взвешивают. Выход продукта вычисляют по формуле, приведенной на с. 174. Напишите уравнения реакций, которые могут протекать при электролизе.

Почему рекомендуется вести электролиз при $\text{pH} > 7$? Какой процесс может протекать в кислом растворе?

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Чем объяснить возможность образования осадка разной окраски (от коричневой до карминно-красной)?

Испытайте, что происходит с веществом при нагревании. Определите его отношение к действию разбавленных и концентрированных серной, соляной, азотной кислот, концентрированных растворов аммиака и щелочи.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите схемы уравнений реакций, которые позволили бы получить оксид меди(I) иным путем.

Роданид меди(I)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с электроприборами?

Методика синтеза. Поскольку при нарушении условий проведения процесса электролиза (повышении плотности тока) возможно окисление роданид-ионов с об-

разованием газообразных токсичных веществ, электролиз следует вести в вытяжном шкафу. Процесс ведут в стеклянном электролизере объемом $\sim 500 \text{ см}^3$ с медными электродами. Анод помещают в середину электролизера, катоды — по его сторонам.

Готовят и наливают в электролизер 200 см^3 электролита, содержащего 200 г/л хлорида натрия, 10 г/л роданида калия и 5 г/л соляной кислоты. Электролизер помещают в водяную баню.

Электроды подключают к выпрямителю и пропускают постоянный ток силой $\sim 5 \text{ А}$ и напряжением $\sim 1 \text{ В}$. Электролиз проводят при 60°C в течение 30 мин.

В процессе электролиза добавляют (из укрепленных над электролизером бюреток) по $0,4 \text{ см}$ в минуту концентрированную соляную кислоту и концентрированный (400 г/л) раствор роданида калия. *Зачем? Почему нельзя было сразу внести эти вещества в исходный раствор?*

Образовавшийся при электролизе осадок отделяют от электролита, несколько раз промывают методом декантации до полного исчезновения серого оттенка (о чем он свидетельствует?) в окраске осадка. *Какая химическая реакция происходит при этом?*

Затем осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре $\sim 100\text{--}105^\circ \text{C}$. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного (см. формулу на с. 174).

Какую роль в процессе электролиза играет каждый компонент электролита?

Напишите уравнения протекающих при электролизе реакций. Приведите обоснование выбора электродов с учетом характера протекающих на них процессов.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Испытайте отношение его к действию концентрированных и разбавленных растворов соляной, серной, азотной кислот при комнатной температуре и при нагревании, действию растворов пероксида водорода, щелочи, аммиака, избытка раствора роданида.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

5.9. СИНТЕЗЫ ПО ПОЛУМИКРОМЕТОДУ

В принципе любое неорганическое вещество можно получить по полумикрометоду. Преимущества в учебном практикуме полумикрометода по сравнению с макрометодом заключаются в экономии реактивов (что позволяет использовать редкие и дорогие вещества), а также в резком уменьшении отходов и большей безопасности работы. Кроме того, в этих условиях легче проследить изменение окраски, различие в размерах кристаллов и др.

Работа по полумикрометоду предполагает использование малых количеств веществ ($\sim 0,2 \text{ г}$ твердых веществ, $1\text{--}3 \text{ см}^3$ раствора) и специальной посуды (микрошпатели, капиллярные или капельные пипетки для отбора жидкости, градуированные пипетки на $1\text{--}2 \text{ см}^3$, микропробирки, маленькие стаканы, колбы, фарфоровые чашки, тигли и т. д.).

Осаждение веществ проводят в конических пробирках или на фарфоровых (стеклянных) пластинках с углублениями. Капельной пипеткой отбирают необходимое количество раствора, переносят его в пробирку или на пластинку и, пользуясь другой пипеткой, добавляют соответствующий реактив до образования осадка.

Отделение осадка от раствора производят отстаиванием или центрифугированием. Раствор над осадком удаляют пипеткой. Для этого в пробирку вводят капиллярную пипетку, которая должна опираться о край пробирки, а конец пипетки должен находиться в растворе и не касаться осадка. Под действием капиллярных сил раствор в пипетке поднимается, после чего ее закрывают пальцем и осторожно вынимают из пробирки. Операцию повторяют до возможно более полного удаления жидкости. Для промывания осадка к нему добавляют несколько капель дистиллированной воды, размешивают стеклянной палочкой и дают раствору отстояться или центрифугируют.

Иодид свинца(II), сульфиды свинца и кадмия(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соли кадмия, свинца и каковы меры предосторожности при работе с этими веществами?

Методика синтеза. К насыщенному раствору соли свинца (кадмия) добавляют рассчитанное количество насыщенного раствора соли натрия (иодида или сульфида). Исходные вещества берут в стехиометрическом отношении в расчете на 0,2 г конечного продукта. Выпавший осадок промывают несколько раз водой, избыток воды удаляют микропипеткой.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет полученного вещества. Испытайте отношение иодида свинца(II) к действию концентрированных серной и азотной кислот, раствора сульфида натрия, пероксида водорода, насыщенного раствора иодида калия, горячей воды; сульфидов свинца и кадмия — к действию концентрированных растворов серной, соляной и азотной кислот, раствора пероксида водорода.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах полученного вещества. Дайте обоснование наличия этих свойств, приведя значения окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих ионы I^- или S^{2-} , и учитывая степень окисления атомов иода или серы в иодиде или сульфиде.

Карбонаты цинка и марганца(II)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами, соединениями цинка, марганца(II)?

Методика синтеза. К насыщенному при 0 °С раствору соли цинка или марганца(II) по каплям приливают насыщенный при 0 °С раствор гидрокарбоната натрия или калия, через который предварительно в течение ~ 10 мин пропускают углекислый газ. *В каком приборе его получают? Почему рекомендуются эти условия синтеза?*

Выпавший осадок промывают несколько раз водой, насыщенным углекислым газом и этиловым спиртом. Избыток растворителя удаляют микропипеткой. *Почему рекомендуется насыщать воду углекислым газом? Как осуществить промывку?*

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте отношение полученного карбоната к нагреванию, действию горячей воды, кислот, щелочей. Испытайте, что происходит с влажным осадком карбоната марганца на воздухе.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций. Как может повлиять на состав образующегося осадка замена гидрокарбоната карбонатом; изменение порядка сливания растворов?

Кремний

Меры предосторожности. Какую опасность представляют порошок магния, гидрид кремния(IV), соляная кислота и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Готовят смесь из порошка магния и заранее измельченного сухого диоксида кремния (кварцевый песок, силикагель) в массовом отношении соответственно 2 : 1. Смесь помещают в ложечку для сжигания и нагревают. *Как следует вести нагревание? Что при этом наблюдается?*

После охлаждения спекшуюся массу (*какие вещества ее образуют?*) переносят небольшими порциями в пробирку (тяга!) с ~ 25 % соляной кислотой. *Какой газ при этом выделяется? Чем объясняют наблюдаемые потрескивание и вспышки?*

Собравшееся на дне пробирки вещество отделяют. *Чем может быть загрязнен кремний?*

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте отношение кремния к концентрированным и разбавленным растворам азотной кислоты и щелочи. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Хромат свинца(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соли свинца и концентрированная уксусная кислота и каковы меры предосторожности при работе с этими веществами?

Методика синтеза. Готовят 10 % раствор ацетата (нитрата) свинца(II). Учитывают при этом легкую гидролизуемость растворимых солей свинца.

Раствор соли свинца нагревают до 80–90 °С (*как это сделать?*) и по каплям добавляют к нему при осторожном встряхивании пробирки 10 % раствор хромата калия. Исходные вещества берут в стехиометрическом отношении в расчете на образование 0,2 г хромата свинца(II).

Полученную смесь центрифугируют или дают ей отстояться. Выпавший осадок несколько раз промывают водой, избыток воды удаляют микропипеткой.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет вещества. Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом.

Испытайте отношение вещества к действию концентрированных соляной и серной кислот и подкисленных растворов пероксида водорода, иодида и сульфида натрия (калия) при комнатной температуре и нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты, напишите уравнения реакций.

Гексацианоферрат(II) гексамминникеля(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения железа, никеля и аммиак?

Методика синтеза. Готовят насыщенные растворы гексацианоферрата(II) калия и сульфата никеля.

Постоянно встряхивая пробирку с раствором взятой соли железа, по каплям добавляют к нему раствор соли никеля. После отстаивания образовавшегося осадка раствор над ним удаляют с помощью пипетки.

Осадок несколько раз промывают, удаляя промывные воды подобным же образом.

Отмытый осадок растворяют, вводя по каплям в пробирку с ним концентрированный раствор аммиака. Выдерживают раствор при $\sim 0^\circ\text{C}$ до выпадения нового осадка.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Испытайте отношение вещества к воде, щелочи, бром в нейтральной и щелочной среде, а также что происходит с веществом при нагревании.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Нитрат-гексацианоферрат(III) свинца(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соли железа и свинца, а также ацетон и каковы меры предосторожности при работе с ними?

Методика синтеза. Готовят 1 М растворы нитрата свинца(II) и гексацианоферрата(III) калия, а также 50 % водный раствор ацетона. Объем раствора ацетона должен быть равен суммарному объему растворов используемых солей.

При постоянном встряхивании пробирки с раствором ацетона в него по каплям вводят растворы исходных солей. Смесь выдерживают при температуре $\sim 0^\circ\text{C}$.

После выпадения кристаллов избыток растворителя удаляют микропипеткой.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Рассмотрите их форму под микроскопом.

Определите наличие ионов свинца и нитрат-ионов.

Хлорид гексаамминникеля(II)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с аммиаком, соединениями никеля(II)?

Методика синтеза. К насыщенному при комнатной температуре раствору хлорида никеля(II) по каплям приливают концентрированный раствор аммиака до изменения окраски раствора.

Затем добавляют несколько капель аммиачного раствора хлорида аммония, приготовленного смешением равных объемов концентрированного раствора аммиака и насыщенного раствора хлорида аммония. *Что наблюдается при этом?*

Выпавший осадок промывают 1–2 раза аммиачным раствором хлорида аммония, концентрированным раствором аммиака, смесью этилового спирта и концентрированного раствора аммиака, наконец, чистым этиловым спиртом. Избыток растворителя удаляют микропипеткой.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Испытайте отношение полученного вещества к нагреванию, к действию воды, концентрированных соляной и серной кислот, растворов щелочи, нитрата серебра.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите выражение константы нестойкости иона гексаамминникеля(II) и найдите в справочнике ее величину.

Моногидрат сульфата тетраамминмеди(II)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с аммиаком, соединениями меди(II)?

Методика синтеза. Пентагидрат сульфата меди(II) растирают в порошок и растворяют в 15 % растворе аммиака. Вещества берут в молярном отношении 1 : 2,5 в расчете на получение 0,2 г конечного продукта.

К полученному раствору добавляют равный объем этилового спирта. Смесь охлаждают до 0 °С. Выпавшие кристаллы промывают смесью спирта с раствором аммиака, затем этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Избыток растворителя удаляют микропипеткой.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Испытайте отношение полученного вещества к действию воды, концентрированных соляной и серной кислот при комнатной температуре и нагревании, раствора хлорида бария, щелочи.

Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите выражение константы нестойкости иона тетраамминмеди(II) и найдите в справочнике ее величину.

Глава 6

МЕТОДИКИ СИНТЕЗОВ ДЛЯ ПРАКТИКУМА «НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

При подготовке на химическом факультете БГУ специалистов в соответствии с образовательными стандартами по специальностям 1-31 05 01 «Химия (по направлениям): фармацевтическая деятельность» и 1-31 05 02 «Химия лекарственных соединений» содержание учебной дисциплины «Фармацевтическая химия» имеет некоторые особенности, отличающие ее от типовой учебной программы для медико-фармацевтических учебных заведений. В рамках программы учебной дисциплины «Фармацевтическая химия» предусмотрено не только изучение физико-химических свойств лекарственных и вспомогательных веществ, знакомство с использованием стандартных методик, описанных в Государственной фармакопее Республики Беларусь (ГФ), но и рассмотрение особенностей химических процессов их получения.

Прежде чем приступить к получению того или иного лекарственного либо вспомогательного вещества, необходимо детально ознакомиться с соответствующей литературой, продумать схему синтеза и собрать установку по конкретной методике, четко представлять особенности приемов и операций (фильтрация, кристаллизация, возгонка, перегонка, приготовление растворов различной концентрации и т. д.), рассчитать теоретический выход вещества и ожидаемый выход по условиям синтеза. Кроме того, следует изучить химические свойства синтезируемого вещества, чтобы предусмотреть возможность окисления, разложения, выветривания и других процессов, ограничивающих его термодинамическую устойчивость, а также уделить внимание качеству исходных реагентов: оно должно соответствовать требованиям нормативной документации, и в частности ГФ. Полученное вещество необходимо проверить на соответствие нормируемым показателям качества, изложенным в фармакопейной статье: подтвердить подлинность, проверить чистоту и определить количественное содержание. При проведении испытаний на чистоту лекарственного или вспомогательного вещества, наряду с определением нормируемых показателей качества, следует обратить особое внимание на примеси, возможность появления которых обусловлена методикой синтеза этого вещества.

6.1. СОЕДИНЕНИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Бромиды натрия и калия

Меры предосторожности. Какую опасность представляет бром и каковы меры предосторожности при работе с ним?

Методика синтеза. Железные опилки массой 10 г помещают в колбу с обратным холодильником на 300–400 см³, прибавляют воду объемом 100 см³ и приливают малыми порциями при постоянном взбалтывании 10 см³ брома. Реакция сопровождается выделением большого количества тепла, поэтому приливают бром медленно, следя за тем, чтобы из колбы не выделялись его пары. Реакционную смесь выдерживают в колбе с обратным холодильником до полного связывания брома. Полученный раствор зеленого цвета осторожно сливают с непрореагировавшего железа, к фильтрату прибавляют еще 3 см³ брома и реакционную смесь перемешивают непродолжительное время. Далее к этой смеси приливают небольшими порциями при перемешивании нагретый до кипения 10 % раствор карбоната калия при синтезе бромида калия (или карбоната натрия при синтезе бромида натрия). Карбонат берут в молярном отношении к исходному количеству брома 1 : 1. Нагревание реакционной смеси продолжают до тех пор, пока в отфильтрованной пробе не будут обнаруживаться ионы железа(II, III). В процессе кипячения объем раствора следует поддерживать примерно постоянным.

По окончании реакции осадок отфильтровывают, на фильтре промывают 2–3 раза горячей водой и промывные воды соединяют с фильтратом. Фильтрат упаривают на водяной бане до образования на его поверхности тонкой пленки кристаллов, затем охлаждают до 0 °С, выпавшие кристаллы бромида щелочного металла отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают при 110–120 °С. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Бромиды натрия и калия – белые кристаллические порошки, легко растворимы в воде; в этиловом спирте бромид калия мало растворим, а бромид натрия растворим; бромид натрия гигроскопичен.

При контроле качества бромидов калия и натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, щелочность, отсутствие примесей бария, броматов и иодидов, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, железа, магния и щелочно-земельных металлов, тяжелых металлов.

Иодиды натрия и калия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют иод и аммиак и какие меры предосторожности необходимы при работе с ними?

Методика синтеза (см. стр. 111).

Исследование свойств полученного вещества. Иодиды натрия и калия – белые кристаллические порошки или бесцветные кристаллы, на воздухе окисляются с выделением иода; очень легко растворимы в воде, легко растворимы в глицерине; в этиловом спирте иодид калия растворим, а иодид натрия легко растворим; иодид натрия более гигроскопичен, чем иодид калия.

При контроле качества иодидов натрия и калия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, щелочность, потерю в массе при высушивании, отсутствие примесей бария, иодатов, цианидов, тиосульфата, нитратов, а также на наличие в допустимых пределах примесей сульфатов, железа, мышьяка, тяжелых металлов.

Хлориды натрия и калия

Методика синтеза. Получение хлоридов натрия и калия, качество которых соответствует требованиям ГФ, осуществляется перекристаллизацией этих веществ из водных растворов (см. стр. 38).

Исследование свойств полученного вещества. Хлориды натрия и калия — белые кристаллические порошки или бесцветные кристаллы, легко растворимы в воде, практически нерастворимы в абсолютном этаноле; устойчивы на воздухе.

При контроле качества хлоридов натрия и калия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, кислотность и щелочность, потерю в массе при высушивании, отсутствие примесей бария, иодидов, ферроцианидов и нитратов (для хлорида натрия), а также на наличие в допустимых пределах примесей бромидов, сульфатов, тяжелых металлов, железа, мышьяка, магния и щелочно-земельных металлов, алюминия, натрия (для хлорида калия), калия и фосфатов (для хлорида натрия).

Дисульфит (метабисульфит) натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляет сернистый газ и каковы меры первой помощи при отравлении им? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными щелочными растворами?

Методика синтеза. Дисульфит натрия получают взаимодействием оксида серы(IV) и твердого гидрокарбоната натрия. Гидрокарбонат натрия в количестве, рассчитанном по уравнению реакции, помещают в воронку с пористой стеклянной пластинкой для фильтрования и через воронку снизу пропускают длительное время оксид серы(IV). Дисульфит натрия образуется в основном на поверхности частиц карбоната, поэтому реакционную смесь необходимо периодически перемешивать стеклянной палочкой (ее неплотно вставляют в коническое отверстие пробки, закрывающей воронку).

На начальном этапе синтеза оксид серы(IV) можно использовать без осушения, так как следы паров воды ускоряют реакцию, однако к ее завершению рекомендуется осушать газ, пропуская его через заранее подготовленную колонку с оксидом фосфора(V). При необходимости продукт дополнительно отжимают между листами фильтровальной бумаги, поскольку влажные кристаллы дисульфита постепенно разлагаются даже при отсутствии воздуха, образуя сульфат и серу. Запах оксида серы(IV) указывает на то, что дисульфит недостаточно высушен. Продукт может содержать примесь непрореагировавшего гидрокарбоната натрия. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Дисульфит натрия — белый порошок или бесцветные кристаллы; легко растворим в воде, мало растворим в этило-

вом спирте; разлагается при 150 °С с выделением оксида серы(IV). Вещество неустойчиво при хранении на воздухе.

При контроле качества дисульфита натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и pH раствора, отсутствие примесей тиосульфата, а также на наличие в допустимых пределах примесей мышьяка, железа, тяжелых металлов.

Декагидрат сульфата натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляет концентрированная серная кислота и какие меры предосторожности необходимы при работе с ней?

Методика синтеза (см. стр. 123).

Исследование свойств полученного вещества. Декагидрат сульфата натрия — белый кристаллический порошок или бесцветные прозрачные кристаллы; легко растворим в воде, практически нерастворим в этиловом спирте; частично растворяется в кристаллизационной воде при 32,4 °С; при 100 °С обезвоживается; на воздухе выветривается, переходя в белый порошок.

При контроле качества декагидрата сульфата натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность, кислотность или щелочность раствора, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, кальция, железа, магния, тяжелых металлов.

Гептагидрат сульфита натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с муфельной печью?

Методика синтеза (см. стр. 122).

Исследование свойств полученного вещества. Гептагидрат сульфита натрия — бесцветные кристаллы; легко растворим в воде, очень мало растворим в этиловом спирте.

При контроле качества гептагидрата сульфита натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, а также на наличие в допустимых пределах примесей тиосульфатов, железа, селена, цинка, тяжелых металлов.

Пентагидрат тиосульфата натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляет сернистый газ и какие меры предосторожности необходимы при работе с ним?

Методика синтеза (см. стр. 130).

Исследование свойств полученного вещества. Пентагидрат тиосульфата натрия — прозрачные бесцветные кристаллы; очень легко растворим в воде, практически нерастворим в этиловом спирте, растворяется в кристаллизационной воде при нагревании до ~ 49 °С; в сухом воздухе выветривается.

При контроле качества декагидрата сульфата натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и рН раствора, отсутствие примесей сульфидов, кальция, мышьяка, селена, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов и сульфитов, железа, тяжелых металлов.

Сера осажденная

Меры предосторожности. Какую опасность представляет сернистый газ и каковы меры первой помощи при отравлении им? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными щелочными растворами?

Методика синтеза. Свежепрокаленный оксид кальция массой 12,5 г обрабатывают водой объемом 75 см³ до образования кашицы. В полученную смесь вносят очищенную серу массой 25 г, воду объемом 250 см³ и кипятят смесь в течение часа при непрерывном перемешивании, изредка пополняя испаряющуюся воду, а затем жидкость фильтруют через полотняный фильтр.

Фильтрат помещают в отдельную колбу (*фильтрат 1*), а выделенный осадок вносят при перемешивании в воду объемом 150 см³, кипятят 30 мин указанным выше способом и фильтруют. Полученный фильтрат (*фильтрат 2*) соединяют с фильтратом 1 и выдерживают несколько дней для отстаивания, а затем фильтруют и разбавляют водой до объема 500–600 см³. В этот раствор постепенно приливают при перемешивании 12 % раствор хлористоводородной кислоты до желтого окрашивания жидкости над отстоявшимся осадком серы и щелочной реакции раствора.

Прозрачную жидкость над осадком осторожно сливают, а осадок промывают дистиллированной водой сначала декантацией, затем на полотняном фильтре до нейтральной реакции промывных вод и отрицательной реакции на хлорид-ионы (допускается лишь незначительное помутнение пробы с нитратом серебра(I)).

Если осажденная сера содержит железо (серо-зеленая окраска), то ее очищают. Для этого после сливания прозрачной жидкости осадок промывают декантацией, обрабатывают 9–10 % раствором хлористоводородной кислоты и выдерживают в нем несколько часов, а далее поступают, как указано выше.

После промывания водой осадок сушат при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Осажденная сера — желтый порошок; практически нерастворима в воде, растворима в сероуглероде, мало растворима в растительных маслах; размер частиц 20–40 мкм; температура плавления ~120 °С.

При контроле качества осажденной серы, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на цветность, кислотность, запах, потерю в массе при высушивании, отсутствие примесей сульфидов и селена, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, мышьяка, сульфатной золы.

Хлорид аммония

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с аммиаком, концентрированными кислотами?

Методика синтеза. В хорошо охлаждаемом (около 0 °С) стакане осторожно нейтрализуют раствор аммиака (пл. 0,91 г/см³) раствором хлористоводородной кислоты (пл. 1,12 г/см³) в объемном отношении 1 : 2. Если после приливания кислоты в рассчитанном количестве к раствору аммиака рН реакционной смеси будет ниже 7 (вследствие улетучивания части аммиака), его доводят до слабощелочной реакции прибавлением раствора аммиака в небольшом объеме. Полученную реакционную смесь нагревают до кипения и фильтруют. Фильтрат выпаривают на водяной бане до появления пленки кристаллов и оставляют на сутки в холодном месте для кристаллизации. Образовавшиеся мелкие кристаллы хлорида аммония отсасывают на воронке Бюхнера, промывают ледяной дистиллированной водой и сушат на стеклянной пластинке при комнатной температуре. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Хлорид аммония – белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы; легко растворим в воде.

При контроле качества хлорида аммония, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, кислотность или щелочность, отсутствие примесей бромидов и иодидов, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей сульфатов, кальция, железа, тяжелых металлов, сульфатной золы.

Дигидрофосфат калия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей?

Методика синтеза. Ортофосфорную кислоту объемом 35 см³ (пл. 1,7 г/см³) растворяют в воде объемом 100 см³, к полученному раствору прибавляют небольшими порциями карбонат калия в количестве, рассчитанном по уравнению реакции, или гидроксид калия в эквивалентном количестве до слабо-фиолетовой окраски индикаторной бумаги конго.

Реакционную смесь умеренно нагревают час и фильтруют; затем фильтрат упаривают на водяной бане до плотности 1,32 г/см³ и охлаждают. Образовавшиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 40–50 °С. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Дигидрофосфат калия – кристаллы белого цвета; легко растворим в воде и практически нерастворим в этиловом спирте. При нагревании кристаллы плавятся, образуя прозрачную жидкость, при охлаждении выпадают белые кристаллы метафосфата калия.

При контроле качества дигидрофосфата калия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и рН раствора, отсутствие примесей восстанавливающих веществ, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, железа, мышьяка, натрия, тяжелых металлов.

Дигидрат дигидрофосфата натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей?

Методика синтеза

Способ 1. К ортофосфорной кислоте (пл. $1,7 \text{ г/см}^3$) объемом 35 см^3 приливают воду объемом 25 см^3 и в полученный раствор вносят малыми порциями безводный карбонат натрия в количестве, рассчитанном по уравнению реакции. Окраска пробы раствора должна соответствовать окраске метилового фиолетового при $\text{pH} \sim 3,5$ (окраска метилового фиолетового при $\text{pH} = 2$ — синяя, при $\text{pH} 3$ — фиолетовая). После добавления одной капли ортофосфорной кислоты в этот раствор и взятия из него пробы окраска метилового оранжевого должна быть розовой. Раствор кипятят 15 мин для удаления углекислого газа и фильтруют; фильтрат охлаждают при перемешивании, выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре. Вычисляют выход продукта в процентах.

Способ 2. Додекагидрат гидрофосфата натрия массой 30 г растворяют в воде объемом 20 см^3 и к полученному раствору добавляют небольшими порциями ортофосфорную кислоту (пл. $1,7 \text{ г/см}^3$) в количестве, рассчитанном по уравнению реакции, до кислой реакции на лакмус. Раствору дают отстояться 2–3 ч, затем добавляют активированный уголь массой 0,1 г и фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане до образования на его поверхности тонкой пленки. При охлаждении раствора выпадают кристаллы, их отсасывают и сушат при комнатной температуре. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Дигидрат дигидрофосфата натрия — бесцветные ромбические кристаллы или порошок белого цвета; очень легко растворим в воде, очень мало растворим в этиловом спирте. При $57,4^\circ\text{C}$ плавится в кристаллизационной воде, а при 100°C обезвоживается, а при нагревании до 200°C превращается в дигидропирофосфат натрия.

При контроле качества дигидрофосфата натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и pH раствора, отсутствие примесей восстанавливающих веществ, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, железа, мышьяка, тяжелых металлов.

Оксогидроксонитрат висмута(III)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения висмута и каковы меры предосторожности при работе с ними?

Методика синтеза. В фарфоровой ступке растирают пентагидрат нитрата висмута(III) массой 5 г, постепенно приливая в реакционную смесь воду объемом 20 см^3 . Полученную суспензию вносят при перемешивании в стакан, содержащий кипящую воду объемом 100 см^3 , и смесь кипятят 10–15 мин. После отстаивания осадка его промывают горячей водой 2–3 раза декантацией и фильтруют на воронке Бюхнера, а затем дополнительно промывают на фильтре 5–6 раз холодной водой и вновь фильтруют. Осадок сушат при $30\text{--}40^\circ\text{C}$ (не выше 45°C !). Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Оксогидроксонитрат висмута(III) — белый или почти белый порошок; практически нерастворим в воде и этиловом спирте, растворяется в минеральных кислотах с разрушением; его водная

суспензия имеет кислую реакцию. При 100 °С соль частично разлагается с выделением воды, при прокаливании превращается в желтый оксид висмута(III).

При контроле качества оксогидроксонитрата висмута(III), согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на кислотность раствора, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, меди, свинца, серебра и веществ, не осаждаемых раствором аммиака.

Оксогидроксосалицилат висмута(III)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения висмута и каковы меры предосторожности при работе с ними?

Методика синтеза

Способ 1. В растворе азотной кислоты (пл. 1,2 г/см³) объемом 5 см³ растворяют пентагидрат нитрата висмута массой 10 г и разбавляют раствор дистиллированной водой объемом 15 см³. Готовят раствор аммиака смешиванием 25 % раствора аммиака объемом 35 см³ и воды объемом 100 см³. Раствор нитрата висмута(III) постепенно вливают при перемешивании в водный раствор аммиака и реакционную смесь выдерживают в течение суток. Осадок отделяют от раствора декантацией и обрабатывают его 25 % раствором аммиака объемом 6 см³, а спустя 3 ч добавляют воду объемом 150 см³, перемешивают смесь и выдерживают в течение суток, затем отделяют осадок декантацией и промывают его 4–5 раз водой порциями по 25–30 см³. К полученному осадку оксогидроксонитрата висмута(III) добавляют салициловую кислоту массой 3 г и кипятят реакционную смесь на водяной бане 1,5 ч. После охлаждения смеси до 50 °С осадок фильтруют на воронке Бюхнера, промывают нагретой до 50 °С водой объемом 50 см³ и сушат при 70 °С. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Способ 2. К дистиллированной воде объемом 90 см³ добавляют последовательно при перемешивании салициловую кислоту массой 3 г, оксогидроксонитрат висмута(III) массой 6,25 г, нагревают смесь до температуры 60–85 °С и перемешивают 1,5–2 ч, поддерживая pH реакционной смеси ~ 1,2. Синтез не следует проводить ниже 50 °С и pH среды менее 0,9, поскольку продукт реакции будет в значительной степени загрязнен исходным оксогидроксонитратом висмута(III), а повышение температуры выше 85 °С и pH более 3 приведет к частичному окрашиванию продукта в розовый цвет вследствие окисления салициловой кислоты. После завершения процесса осадок отделяют на воронке Бюхнера и промывают нагретой до 60 °С водой. Оксогидроксосалицилат висмута(III) сушат при 90 °С (3–4 ч). Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Оксогидроксосалицилат висмута(III) – белый или белый с кремовым оттенком порошок без вкуса и запаха; практически нерастворим в воде и этиловом спирте, растворяется в минеральных кислотах. При сильном нагревании обугливается, но не плавится; при прокаливании превращается в желтый оксид висмута(III).

При контроле качества оксогидроксосалицилата висмута(III), согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на кислотность, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, нитратов, меди, свинца, серебра и растворимых соединений висмута.

Оксогидроксоцитрат висмута(III)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения висмута и каковы меры предосторожности при работе с ними?

Методика синтеза. Металлический висмут массой 15 г растворяют в течение 2–3 ч при перемешивании в растворе азотной кислоты с концентрацией 7 моль/дм³ объемом 37,5 см³. Полученный раствор нитрата висмута(III) фильтруют, а затем 25 см³ этого раствора добавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании к водному раствору лимонной кислоты с концентрацией 0,2 моль/дм³ объемом 250 см³ (можно также использовать обратный порядок добавления реагентов). Реакционную смесь нагревают до температуры 60 °С, перемешивают ~ час, а затем выдерживают при этой температуре еще час. Полученный осадок отделяют от маточного раствора сначала декантацией, а затем на воронке Бюхнера и многократно промывают нагретой до 60 °С водой до удаления нитрат-ионов (проба с дифениламином). Очищенный промывкой осадок фильтруют и сушат при 105 ± 5 °С в течение 3–4 ч. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Примечание. Оксогидроксоцитрат висмута(III) используют для получения висмута(III) субцитрата коллоидного (или висмута(III) трикалия дицитрата). С этой целью оксогидроксоцитрат висмута(III) массой 18,7 г, полученный по приведенной выше методике, обрабатывают водным раствором гидроксида калия с концентрацией 1,4 моль/дм³ объемом 35 см³. Реакционная смесь имеет консистенцию пасты; ее обрабатывают водой объемом 25 см³, фильтруют на воронке Бюхнера и сушат при 70 °С.

Исследование свойств полученного вещества. Оксогидроксоцитрат висмута(III) — белый порошок без вкуса и запаха; практически нерастворим в воде, этиловом спирте и диэтиловом эфире; устойчив на воздухе. При нагревании свыше 300 °С плавится с разложением, образуя желтый оксид висмута(III).

При контроле качества оксогидроксоцитрата висмута(III), согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на потерю в массе при высушивании, а также на отсутствие примесей серебра, ртути, мышьяка, свинца.

Оксокарбонат висмута(III)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения висмута и каковы меры предосторожности при работе с ними?

Методика синтеза. Водный раствор соли висмута(III), содержащий 1,96 моль/дм³ висмута(III) и 2,2 моль/дм³ азотной кислоты, готовят растворением оксида висмута(III) в количестве, рассчитанном по уравнению реакции, в растворе азотной кислоты с концентрацией 7 моль/дм³ с последующим разбавлением водой в объемном отношении 1 : 1. Полученный раствор фильтруют через стеклянный фильтр, фильтрат переносят в стакан, помещают его в нагретую до 60 °С водяную баню. Затем постепенно при перемешивании реакционной смеси добавляют к ней раствор карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/дм³ в количестве, рассчитанном по уравнению реакции.

Образовавшийся осадок моногидрата оксогидроксонитрата висмута(III) перемешивают и однократно промывают раствором азотной кислоты (рН ~ 1) при

60 °С. После этого, не прекращая перемешивания, обрабатывают осадок раствором карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/дм³ в количестве, рассчитанном по уравнению реакции, в течение 1,5–2 ч при комнатной температуре и pH ~ 8. По завершении процесса осадок отделяют от маточного раствора сначала декантацией, а затем на воронке Бюхнера и промывают водой до удаления нитрат-ионов (проба с дифениламиноом); осадок после промывки сушат при 70 °С. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Оксокарбонат висмута(III) – белый или почти белый порошок; практически нерастворим в воде и этиловом спирте, растворяется в минеральных кислотах; светочувствительный. При нагревании выше 308 °С разлагается с образованием желтого оксида висмута(III).

При контроле качества оксокарбоната висмута(III), согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на степень мутности и цветность раствора, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей нитратов, хлоридов, щелочных и щелочно-земельных металлов, серебра, свинца, меди, мышьяка.

Активированный уголь

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с нагревательными приборами?

Методика синтеза. В термостойкий стакан наливают воду объемом 50 см³, вносят древесный уголь массой 35 г и нагревают стакан до тех пор, пока уголь полностью не погрузится в воду, затем извлекают уголь из стакана, отжимают между листами фильтровальной бумаги для того, чтобы осушить его поверхность. Для полного высушивания уголь помещают в железный тигель, закрывают крышкой и прокаливают в течение 30–40 мин при 500 °С, затем охлаждают в эксикаторе.

Исследование свойств полученного вещества. Активированный уголь – черный порошок без запаха и вкуса; практически нерастворим в обычных растворителях. Вещество следует хранить в хорошо закупоренной таре в сухом месте.

При контроле качества активированного угля, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на щелочность, потерю в массе при высушивании, остаток после прокаливания, адсорбционную способность, отсутствие примесей сульфидов, необуглившихся веществ и цианидов, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов, железа, мышьяка и веществ, растворимых в разведенной хлористоводородной кислоте.

Гидрокарбонат натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами и концентрированными щелочными растворами?

Методика синтеза. Готовят насыщенный при комнатной температуре раствор карбоната натрия (необходимую навеску соли рассчитывают по уравнению реакции); полученный раствор нагревают до 40 °С и помещают в толстостенную склянку или колбу. В склянку через вставленную трубку в течение 10–15 мин пропуска-

ют очищенный углекислый газ. Скорость прохождения газа через реакционную смесь регулируется; ток углекислого газа периодически прекращают и склянку с реакционной смесью встряхивают, а затем вновь пропускают газ примерно в течение 20–30 мин (до $\text{pH} \leq 7$ и отрицательной пробы с раствором соли магния). При необходимости раствор упаривают до появления пленки кристаллов (не выше $50\text{ }^{\circ}\text{C}$), затем охлаждают при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выделившийся мелкокристаллический осадок отделяют на воронке Бюхнера, промывают этиловым спиртом и высушивают на стекле при комнатной температуре. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Гидрокарбонат натрия – белый или почти белый кристаллический порошок; растворим в воде, практически нерастворим в этиловом спирте; при нагревании постепенно превращается в карбонат натрия.

При контроле качества гидрокарбоната натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, отсутствие примесей карбонатов (pH раствора), а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, железа, кальция, тяжелых металлов, солей аммония, мышьяка.

Борная кислота

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с минеральными кислотами?

Методика синтеза. В химический стакан, содержащий нагретый до $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (не доводить до кипения!) раствор тетрабората натрия с концентрацией $0,9\text{--}1,0$ моль/дм³ в количестве, рассчитанном по уравнению реакции, добавляют постепенно при перемешивании 25 % раствор хлористоводородной кислоты до слабокислой реакции среды $\text{pH} \sim 4\text{--}5$ (проба с лакмусом). Реакционную смесь охлаждают водой со льдом (можно также оставить на сутки), при этом выделяется кристаллический осадок борной кислоты, который отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством охлажденной дистиллированной воды и сушат, отжимая между листами фильтровальной бумаги. Для более полного удаления влаги осадок нагревают в сушильном шкафу не выше $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ или распределяют его тонким слоем на фильтровальной бумаге и оставляют на воздухе на 2–3 ч при комнатной температуре. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Борная кислота – белый или почти белый кристаллический порошок, бесцветные блестящие жирные на ощупь пластинки или белые либо почти белые кристаллы; растворима в воде и этиловом спирте, легко растворима в кипящей воде и 85 % глицерине. При нагревании выше $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ она переходит частично в метаборную кислоту, при $140\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ – в тетраборную кислоту, а выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ полностью теряет воду и превращается в оксид.

При контроле качества борной кислоты, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и pH раствора, растворимость в 96 % спирте, отсутствие примесей органических веществ, а также на наличие в допустимых пределах примесей тяжелых металлов, сульфатов.

Декагидрат тетрабората натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными щелочными растворами?

Методика синтеза. Для синтеза декагидрата тетрабората натрия путем нейтрализации борной кислоты карбонатом натрия готовят 10 % водный раствор карбоната натрия, при этом рассчитанное по уравнению реакции количество карбоната берут с избытком 50 %. В полученный раствор небольшими порциями при перемешивании вносят рассчитанное по уравнению реакции количество борной кислоты. Реакционную смесь перемешивают до получения прозрачного раствора, затем его фильтруют и упаривают на водяной бане до плотности 1,16 г/см³. При охлаждении раствора выпадают кристаллы, которые могут быть дополнительно очищены перекристаллизацией. Для этого растворяют полученный осадок в воде в массовом отношении 2 : 6 при нагревании не выше 60 °С и раствор фильтруют через складчатый фильтр в фарфоровую чашку, охлаждаемую льдом. В результате непрерывного перемешивания фильтрата стеклянной палочкой образуется мелкокристаллический осадок соли. Его отделяют на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством охлажденной дистиллированной воды и сушат, отжимая между листами фильтровальной бумаги или на воздухе в течение 2–3 суток. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Декагидрат тетрабората натрия – белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы; выветривается на воздухе; растворим в воде, очень легко растворим в кипящей воде, легко растворим в глицерине. При нагревании кристаллогидрат сначала плавится при 75 °С, затем вспучивается, теряя кристаллизационную воду, и наконец переходит в стекловидную массу. До 200 °С устойчив моногидрат (жженная бура); полное обезвоживание достигается при t выше 500 °С.

При контроле качества декагидрата тетрабората натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и pH раствора, растворимость в глицерине, а также на наличие в допустимых пределах примесей солей аммония, тяжелых металлов, кальция, сульфатов, мышьяка.

Гидроксид алюминия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют твердые щелочи и растворы щелочей? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ними?

Методика синтеза. Гидроксид алюминия можно получать в виде нескольких полиморфных модификаций тригидроксидов (гиббсит или гидрагиллит, нордстрандит, байерит) и моногидроксидов (бемит и диаспор) в зависимости от выбранных условий синтеза. Ниже приведена методика синтеза основной модификации гидроксида алюминия, которая используется для получения лекарственных средств – гиббсита $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (или гидрагиллита), а также указаны условия ее превращения в другие модификации.

Готовят раствор карбоната аммония с концентрацией 2 моль/дм³ и насыщают его углекислым газом. В воде объемом 20 см³ растворяют хлорид алюминия

массой 10 г (или сульфат в эквивалентном количестве); полученный раствор постепенно при перемешивании добавляют в раствор карбоната аммония объемом 10 см³ до образования осадка, который несколько раз промывают водой и фильтруют на воронке Бюхнера.

Готовят 50 % раствор гидроксида натрия, вносят 20 см³ этого раствора в стакан, следом за ним переносят туда осадок и растворяют его при 60–70 °С. Полученный горячий раствор фильтруют, при этом фильтрат должен быть совершенно прозрачный, в противном случае его фильтруют еще раз и затем пропускают углекислый газ до образования осадка.

Гидроксид алюминия подвергают непродолжительному старению (30 мин) при рН = 8,0–8,5 для формирования кристаллической структуры гиббсита, поскольку без старения образуется аморфный осадок.

Соблюдение условий, в которых осуществляется старение осадка, является принципиальным для получения определенной полиморфной модификации. Например, байерит преимущественно кристаллизуется при ~ 40 °С и рН = 4,0–7,5, а также при 20–30 °С и рН = 10–12. Бемит обычно образуется при ~ 80 °С и рН = 8,0–8,5, а также при 20–30 °С и рН = 8,5–9,5.

После старения осадок отделяют от маточного раствора декантацией, промывают (до удаления хлорид- или сульфат-ионов) и отделяют на воронке Бюхнера, а затем сушат при 100–110 °С. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Гиббсит кристаллизуется в виде бесцветных гексагональных пластинок; при 180 °С переходит в байерит, а при 450 °С – в бемит.

Исследование свойств полученного вещества. Гидроксид алюминия – белый или почти белый порошок; практически нерастворим в воде, растворяется в разбавленных минеральных кислотах и растворах гидроксидов щелочных металлов. Свежеосажденный гидроксид алюминия теряет способность растворяться в щелочах и кислотах в случае длительного старения в воде, а также после высушивания осадка выше 130 °С.

Согласно требованиям ГФ при контроле качества гидроксида алюминия следует обратить внимание на прозрачность, цветность, нейтрализующую способность, отсутствие щелочных примесей, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов, мышьяка.

Фосфат алюминия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения алюминия и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ними?

Методика синтеза. Водный раствор ортофосфата натрия с концентрацией 1 моль/дм³, нагретый до 70–80 °С, постепенно приливают при перемешивании к нагретому до такой же температуры водному раствору сульфата алюминия с концентрацией 0,5 моль/дм³ в объемном отношении 1 : 1. Смешивание растворов осуществляют в течение 10–15 мин до образования студенистого осадка гидратированного фосфата алюминия и установления рН реакционной смеси в пределах 5,0–5,4. Следует отметить, что за счет высокой адсорбционной способности фос-

фата алюминия вместе с ним осаждаются побочные продукты реакции, что значительно осложняет процесс очистки продукта.

Осадок на фильтре многократно промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы и отделяют на воронке Бюхнера, а затем сушат при 110–140 °С и измельчают до порошкообразного состояния. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Гидратированный фосфат алюминия — белый или почти белый порошок; очень мало растворим в воде, практически нерастворим в этиловом спирте, растворяется в разбавленных минеральных кислотах и растворах гидроксидов щелочных металлов. При нагревании соли кристаллизационная вода удаляется, однако ее полная потеря происходит при 1200–1300 °С.

При контроле качества фосфата алюминия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и pH раствора, нейтрализующую способность, потерю в массе при прокаливании, а также на наличие в допустимых пределах примесей растворимых фосфатов, хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов, мышьяка.

Додекагидрат двойного сульфата калия алюминия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная серная кислота, соединения алюминия и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ними?

Методика синтеза. Готовят горячий насыщенный раствор сульфата алюминия следующим образом: растворяют октадекагидрат сульфата алюминия массой 66,6 г в 10 % водном растворе серной кислоты объемом 50 см³, полученный раствор подогревают до 50–70 °С и фильтруют. Необходимые для приготовления насыщенного при ~ 70 °С раствора количества сульфата калия и воды рассчитывают по уравнению реакции; полученный горячий раствор этой соли подкисляют серной кислотой, фильтруют и используют для приготовления реакционной смеси.

К горячему раствору сульфата алюминия при перемешивании постепенно приливают горячий раствор сульфата калия; смесь продолжают тщательно перемешивать стеклянной палочкой и упаривают на водяной бане до начала кристаллизации, а затем охлаждают до ~ 0 °С при перемешивании. Первую порцию выпавших кристаллов отделяют на воронке Бюхнера, а в охлажденный фильтрат помещают несколько кристалликов квасцов и оставляют на 2–3 сут для получения дополнительной порции осадка. Образовавшиеся кристаллы отделяют от маточного раствора и сушат при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Додекагидрат двойного сульфата калия-алюминия (квасцы) — бесцветные прозрачные кристаллы или белый кристаллический порошок, выветривающийся на воздухе; растворим в воде, легко растворим в горячей воде, нерастворим в этиловом спирте и органических растворителях; водный раствор имеет кислую реакцию и сладковато-вязкий вкус. Вещество хранят в сухой посуде с плотно прилегающей пробкой. При нагревании до 92 °С соль плавится в своей кристаллизационной воде, при 160 °С теряет 45,5 % веса и превращается в безводную соль — жженные квасцы.

При контроле качества квасцов, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и pH раствора, отсутствие примесей тяжелых металлов, солей аммония, мышьяка, а также на наличие в допустимых пределах примесей железа, хлоридов.

Гексагидрат хлорида алюминия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированная серная кислота, хлороводород, водород, соединения алюминия и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ними?

Методика синтеза (см. стр. 108).

Исследование свойств полученного вещества. Гексагидрат хлорида алюминия — белый или слегка желтый кристаллический порошок либо бесцветные кристаллы; очень легко растворим в воде, легко растворим в этиловом спирте, растворим в глицерине; расплывается на воздухе; при нагревании разлагается с выделением воды и хлороводорода.

При контроле качества гексагидрата хлорида алюминия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, содержание воды (42,0—48,0 %), а также на наличие в допустимых пределах примесей сульфатов, железа, щелочей и щелочно-земельных металлов, тяжелых металлов.

6.2. СОЕДИНЕНИЯ s-ЭЛЕМЕНТОВ

Бензоат натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными щелочными растворами?

Методика синтеза. В фарфоровую чашку вносят бензойную кислоту массой 4,88 г и гидрокарбонат натрия массой 3,36 г, затем приливают воду объемом 10 см³ и перемешивают стеклянной палочкой образовавшуюся кашу. Реакционную смесь выдерживают 10—15 мин. После выделения большей части угольной кислоты проверяют реакцию среды реакционной смеси (она должна быть кислой). С этой целью небольшое количество осадка растворяют в пробирке с водой, слегка нагревают для полного удаления углекислого газа и определяют реакцию среды с помощью синей лакмусовой бумаги. Если среда щелочная, то в реакционную смесь добавляют бензойную кислоту до слабокислой реакции и нагревают смесь на водяной бане (50—60 °C) до испарения жидкости; остаток сушат в сушильном шкафу (не выше 80 °C). Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Бензоат натрия — кристаллический или гранулированный порошок либо хлопья белого цвета; гигроскопичен.

При контроле качества бензоата натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность, кислотность или щелочность раствора, потерю в массе при высушивании, отсутствие примесей галогенопроизводных, а также на наличие в допустимых пределах примесей тяжелых металлов.

Салицилат натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными щелочными растворами?

Методика синтеза. В фарфоровую чашку вносят салициловую кислоту массой 5,54 г и гидрокарбонат натрия массой 3,36 г, затем приливают воду объемом 10 см³ и перемешивают стеклянной палочкой образовавшуюся кашицу. Реакционную смесь выдерживают для выделения большей части углекислого газа (не менее 10 мин) и проверяют реакцию среды, которая должна быть слабокислой. Для этого небольшое количество осадка растворяют в пробирке с водой, слегка нагревают для полного удаления углекислого газа и определяют реакцию среды с помощью синей лакмусовой бумаги. Если среда щелочная, то в реакционную смесь добавляют салициловую кислоту до слабокислой среды. Необходимо иметь в виду, что щелочные и даже нейтральные растворы салицилата натрия при выпаривании окрашиваются в темный цвет. В связи с этим, перед тем как нагревать смесь, необходимо убедиться в том, что она имеет заметную кислую реакцию среды.

Реакционную смесь нагревают на водяной бане при 50–60 °С (выше 60 °С вещество темнеет) до получения сухого остатка, а затем его перекристаллизовывают из горячего спирта. Для этого полученный салицилат натрия вносят в сухую коническую колбу, прибавляют 10–15 см³ спирта и кипятят с обратным холодильником на водяной бане, постепенно прибавляя спирт по 1 см³ через холодильник до растворения препарата (1 г натрия салицилата растворяется в 5 см³ горячего 90 % этилового спирта).

Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, предварительно смоченный растворителем и вставленный в заранее нагретую воронку с коротко обрезанной отводной трубкой. Перекристаллизованное вещество высушивают при 35–40 °С или между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Салицилат натрия – белый или почти белый кристаллический порошок, либо мелкие бесцветные кристаллы, либо блестящие чешуйки; легко растворим в воде, умеренно растворим в этиловом спирте.

При контроле качества салицилата натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность, кислотность раствора, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов.

Дигидрат цитрата натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при проведении реакций, в результате которых выделяется газ, и при работе со щелочными растворами?

Методика синтеза

Способ 1. Рассчитывают по уравнению реакции необходимые для получения дигидрата цитрата натрия количества реагентов – гидрокарбоната натрия и лимонной кислоты. К насыщенному при комнатной температуре (20–25 °С) раствору лимонной кислоты очень малыми порциями при перемешивании, что-

бы избежать вспенивания, добавляют гидрокарбонат натрия до прекращения выделения углекислого газа и слабощелочной реакции среды ($\text{pH} \sim 7,5$), поскольку избыток лимонной кислоты препятствует росту кристаллов и приводит к загустеванию раствора.

Выделение кристаллов из раствора осуществляют на ледяной бане (ниже 0°C), так как при повышении температуры раствор переходит в сиропообразное состояние, а кристаллы мутнеют и растрескиваются. Кристаллический осадок фильтруют и промывают ледяной водой на воронке Бюхнера, а затем высушивают, отжимая между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Вычисляют выход продукта в процентах.

Способ 2. Готовят насыщенные при комнатной температуре ($20\text{--}25^\circ\text{C}$) растворы лимонной кислоты и гидроксида натрия (необходимые массы реагентов рассчитывают по уравнению реакции), а затем порциями (с помощью капельных воронок) при постоянном перемешивании сливают эти растворы в один стакан, выдерживают 10–15 мин и проверяют реакцию среды, которая должна быть слабощелочной. Если среда кислая, то в реакционную смесь добавляют гидрокарбонат натрия до $\text{pH} \sim 7,0\text{--}7,5$.

Реакционную смесь переносят в фарфоровую чашку, нагревают на водяной бане при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ до образования кристаллической пленки (но не более чем на $2/3$ исходного объема!) и быстро охлаждают на ледяной бане (ниже 0°C).

Выделившиеся кристаллы дигидрата цитрата натрия отделяют на воронке Бюхнера и тщательно промывают небольшим количеством ледяной воды, а затем высушивают при комнатной температуре, отжимая между листами фильтровальной бумаги. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Дигидрат цитрата натрия — бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок; на воздухе выветривается; легко растворим в воде, практически нерастворим в этиловом спирте. Вещество следует хранить в хорошо закупоренной банке.

При контроле качества дигидрата цитрата натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность, кислотность или щелочность раствора, содержание воды в пределах $11,0\text{--}13,0\%$, отсутствие примесей легкообугливающих веществ, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов, оксалатов.

Тригидрат ацетата натрия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с уксусной кислотой, концентрированными щелочными растворами?

Методика синтеза. 50 % раствор карбоната (или гидрокарбоната) натрия в количестве, стехиометрически необходимом для получения ацетата натрия, вливают в стакан или фарфоровую чашку и к нему при постоянном перемешивании малыми порциями (под тягой!) приливают 70 % раствор уксусной кислоты в количестве, рассчитанном по уравнению реакции. Реакционную смесь перемешивают до прекращения выделения углекислого газа и проверяют реакцию среды, которая должна быть слабощелочной ($\text{pH} \sim 8,2\text{--}8,5$).

Полученный раствор ацетата натрия фильтруют от возможных механических примесей, а затем упаривают на водяной бане при 65–70 °С до плотности 1,27–1,28 г/см³ и медленно охлаждают при перемешивании до температуры 20–25 °С (кристаллизация может сопровождаться значительным выделением тепла!).

Кристаллы ацетата натрия, отделенные от маточного раствора на воронке Бюхнера, сушат при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Тригидрат ацетата натрия – белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы; на воздухе расплывается; очень легко растворим в воде, легко растворим в этиловом спирте; при 58 °С плавится в кристаллизационной воде, при 120 °С обезвоживается, а выше 324 °С разлагается с образованием карбоната натрия и ацетона. Вещество следует хранить в хорошо закупоренной банке.

При контроле качества тригидрата ацетата калия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и pH раствора, потерю в массе при высушивании, отсутствие примесей восстанавливающих веществ, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, алюминия, кальция и магния, железа, тяжелых металлов, мышьяка.

Ацетат калия

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с уксусной кислотой, концентрированными щелочными растворами?

Методика синтеза

Способ 1. К 50 % раствору уксусной кислоты объемом 160 см³ (под тягой!) при постоянном перемешивании и нагревании на водяной бане не выше 75 °С с помощью капельной воронки приливают раствор гидроксида калия (пл. $1,5 \pm 0,2$ г/см³) до тех пор, пока pH реакционной смеси не установится в пределах 8,3–8,6.

Полученный раствор осветляют обработкой активированным углем массой 0,15–0,2 г, а затем прибавляют к нему винную кислоту массой 0,005 г (в качестве антиагрегационной добавки), растворенную в небольшом объеме воды. После этого реакционную смесь фильтруют, фильтрат упаривают на водяной бане до плотности раствора $1,42 \pm 0,2$ г/см³ и охлаждают на ледяной бане для выделения кристаллов. Выделившиеся кристаллы ацетата калия отделяют на воронке Бюхнера, а затем высушивают при комнатной температуре, отжимая между листами фильтровальной бумаги. Вычисляют выход продукта в процентах.

Способ 2. 40–50 % раствор уксусной кислоты в количестве, превышающем на 30–35 % стехиометрически необходимое, вливают в стакан или фарфоровую чашку, помещают на водяную баню и нагревают до 70–80 °С. К этому раствору уксусной кислоты при постоянном перемешивании, поддерживая температуру в указанных выше пределах, малыми порциями добавляют гидроксид калия в количестве, рассчитанном по уравнению реакции, и перемешивают реакционную смесь до полного растворения гидроксида калия. Полученный раствор ацетата калия фильтруют от возможных механических примесей (бумажный фильтр «синяя лента»), а затем упаривают при 105–115 °С на песчаной бане до плотности 1,38–1,41 г/см³ и быстро охлаждают при перемешивании до комнатной температуры.

Кристаллы ацетата калия, отделенные от маточного раствора на воронке Бюхнера, промывают насыщенным при комнатной температуре раствором ацетата калия (1 : 2) и сушат при 150 ± 5 °С. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Ацетат калия — белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы; на воздухе расплывается; очень легко растворим в воде, легко растворим в этиловом спирте. Моносеквигидрат ацетата калия при нагревании устойчив до 35–0 °С, а при более высоких температурах разлагается в две стадии: при 40–250 °С соединение теряет кристаллизационную воду, при ~ 310 °С — плавится, а при 340–520 °С — разлагается на воздухе до карбоната калия. Вещество следует хранить в хорошо закупоренной банке.

При контроле качества ацетата калия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и pH раствора, потерю в массе при высушивании, отсутствие примесей восстанавливающих веществ, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, алюминия, железа, тяжелых металлов, натрия, кальция.

Карбонат лития

Меры предосторожности. Какую опасность представляют растворимые соли лития? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с растворами щелочей?

Методика синтеза. К насыщенному раствору соли лития (хлорида, нитрата или сульфата) прибавляют воду в объемном отношении 1 : 1, а затем горячий раствор карбоната натрия или калия, содержащий рассчитанное по уравнению реакции количество этой соли в небольшом объеме воды. Осадок карбоната лития отфильтровывают, несколько раз промывают небольшими порциями горячей воды и высушивают при 60–80 °С.

Для очистки карбоната лития проводят перекристаллизацию. При охлаждении готовят насыщенный раствор соли, фильтруют его и нагревают до кипения. Поскольку растворимость карбоната лития при нагревании уменьшается, он частично выпадает в осадок. Горячий раствор отфильтровывают, полученный осадок промывают один раз горячей водой и высушивают при 60–80 °С. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Карбонат лития — порошок белого цвета; умеренно растворим в воде, мало растворим в кипящей воде, практически нерастворим в безводном этиловом спирте; насыщенный на холоду раствор при нагревании мутнеет.

При контроле качества карбоната лития, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на щелочность раствора, отсутствие примесей тяжелых металлов, бария, других щелочных металлов, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей сульфатов, железа, кальция.

Гептагидрат сульфата магния

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей?

Методика синтеза. К 30 % раствору серной кислоты объемом 50 см^3 , нагретому до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ (под тягой!), прибавляют малыми порциями при энергичном перемешивании оксид или карбонат магния до прекращения вспенивания (количество соединения магния рассчитывают по уравнению реакции). Небольшую пробу реакционной смеси отфильтровывают и добавляют раствор роданида аммония объемом до 1 см^3 , поскольку в солях магния может содержаться примесь железа(III), при этом не должно появляться характерное окрашивание. В случае положительной реакции на ионы железа(III) в реакционную смесь вносят дополнительное количество оксида магния.

Раствор фильтруют и оставляют кристаллизоваться в течение суток при температуре $2\text{--}6^\circ\text{C}$ (в холодильнике). Выпавшие кристаллы промывают небольшим количеством ледяной воды и отделяют на воронке Бюхнера, а затем высушивают между листами фильтровальной бумаги. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Гептагидрат сульфата магния — белый кристаллический порошок или блестящие бесцветные кристаллы горько-соленого вкуса; легко растворим в воде, очень легко растворим в кипящей воде, практически нерастворим в этиловом спирте. Кристаллы выветриваются на воздухе; при дегидратации обычно образуются кристаллогидраты с 6 и 1 молекулами воды (реже с 2,5 или 0,5); безводный сульфат магния образуется при нагревании до 238°C .

При контроле качества гептагидрата сульфата магния, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, кислотность или щелочность, отсутствие примесей марганца(II), потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, мышьяка, железа, тяжелых металлов.

Гексагидрат хлорида магния

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при проведении реакций, в результате которых выделяется газ?

Методика синтеза. Оксид магния массой 20 г (или карбонат магния в эквивалентном количестве) смешивают с водой объемом 20 см^3 и в полученную суспензию постепенно добавляют раствор хлороводородной кислоты (пл. $1,19 \text{ г/см}^3$) в количестве, рассчитанном по уравнению реакции. После добавления хлороводородной кислоты реакция полученного раствора на фенолфталеин должна быть слабощелочной, если же реакция раствора кислая, то добавляют оксид или карбонат магния в небольшом количестве.

Если реактивы оксид или карбонат магния загрязнены солями железа(III) или другими примесями, для их удаления к реакционной смеси прибавляют сероводородную воду объемом $4\text{--}5 \text{ см}^3$ и оставляют смесь стоять в течение нескольких часов. После этого раствор фильтруют, фильтрат проверяют на присутствие ионов железа(III) (проба с роданидом аммония). При обнаружении примеси ионов желе-

за(III) к раствору добавляют еще немного оксида или карбоната магния (0,2–0,4 г), перемешивают и выдерживают несколько часов.

Очищенный от примеси ионов железа(III) раствор далее подвергают обработке для удаления примеси сульфат-ионов, которыми могут быть загрязнены исходные реактивы. С этой целью раствор нагревают до кипения, прибавляют 10 % раствор хлорида бария объемом 2–3 см³ и смесь кипятят 20–30 мин, затем дают ей отстояться и фильтруют.

Фильтрат обрабатывают раствором хлористоводородной кислоты (пл. 1,19 г/см³) до нейтральной среды по лакмусу, упаривают при 80–90 °С до раствора плотностью 1,33–1,35 г/см³ (более половины первоначального объема), фильтруют и кристаллизуют в охлаждающей смеси льда с хлоридом натрия при насыщении маточного раствора током хлористого водорода.

Выпавшие кристаллы гексагидрата хлорида магния тщательно отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера, быстро сушат между листами фильтровальной бумаги и помещают в бюкс с притертой пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Гексагидрат хлорида магния – бесцветные игольчатые кристаллы горько-соленого вкуса; чрезвычайно гигроскопичен, очень легко растворим в воде, легко растворим в этиловом спирте. При 151 °С гексагидрат хлорида магния теряет воду и хлористый водород с образованием оксида магния.

При контроле качества гексагидрата хлорида магния, согласно требованиям ГФ, степень его увлажнения оценивается путем определения воды методом титрования реактивом Фишера; следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, кислотность или щелочность, а также на наличие в допустимых пределах примесей бромидов, сульфатов, алюминия, мышьяка, кальция, железа, тяжелых металлов, калия.

Гидрокарбонат магния

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными растворами щелочей? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при проведении реакций, в результате которых выделяется газ?

Методика синтеза. Гексагидрат хлорида магния массой 30 г (или другая соль магния в эквивалентном количестве) растворяют в горячей воде объемом 100 см³, добавляют раствор аммиака объемом 0,5 см³ (пл. 0,91 г/см³) и нагревают до 60 °С. Реакционную смесь выдерживают некоторое время, затем осадок механических примесей и гидроксида железа(III) отделяют фильтрованием.

Отдельно растворяют карбонат натрия массой 15 г в воде объемом 90 см³, добавляют 40 % раствор гидроксида натрия объемом 1–1,5 см³ и кипятят. Смеси дают отстояться и фильтруют, полученный фильтрат нагревают до 60 °С и приливают его тонкой струей к горячему раствору соли магния до полного осаждения гидрокарбоната магния. Полноту осаждения соли магния проверяют в отфильтрованной порции жидкости (пробы соответственно с хлоридом бария и карбонатом натрия).

Образовавшийся осадок гидрокарбоната магния отделяют на воронке Бюхнера, промывают горячей водой до удаления хлорид-ионов (допустима лишь очень незначительная опалесценция при добавлении нитрата серебра и азотной кислоты) и сушат при 70 °С. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Гидрокарбонат магния – белый порошок; практически нерастворим в воде, растворим в разбавленных кислотах; содержит кристаллизационную воду.

При контроле качества гидрокарбоната магния, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на цветность раствора, содержание гидрокарбоната магния в пересчете на оксид магния (40–45 %), отсутствие примесей бария, а также на наличие в допустимых пределах примесей растворимых веществ, хлоридов, сульфатов, железа, тяжелых металлов, кальция, мышьяка, нерастворимых в уксусной кислоте веществ.

Гидроксид магния

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с аммиаком?

Методика синтеза. С использованием прокипяченной дистиллированной воды готовят близкий к насыщенному раствор хлорида магния и фильтруют его, а затем к фильтрату приливают раствор аммиака (пл. 0,91 г/см³). Образовавшийся осадок гидроксида отделяют на воронке Бюхнера, многократно промывают прокипяченной дистиллированной водой до удаления хлорид-ионов (допустима лишь очень незначительная опалесценция при добавлении нитрата серебра и азотной кислоты) и сушат при 60–80 °С. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

При получении и хранении гидроксида магния следует учитывать, что на воздухе он постепенно превращается в карбонат!

Исследование свойств полученного вещества. Гидроксид магния – белый или почти белый порошок; практически нерастворим в воде, растворим в разбавленных кислотах.

Согласно требованиям ГФ при контроле качества гидроксида магния следует обратить внимание на цветность, потерю в массе при прокаливании, а также на наличие в допустимых пределах примесей растворимых веществ, хлоридов, сульфатов, мышьяка, кальция, железа, тяжелых металлов, нерастворимых в уксусной кислоте веществ.

Оксид магния

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с муфельной печью, концентрированными растворами щелочей?

Методика синтеза. Гексагидрат хлорида магния массой 15 г растворяют в воде объемом 30 см³, вносят оксид магния массой 0,1 г и нагревают 1–2 ч при 70–75 °С, при этом реакционную смесь периодически перемешивают, затем смеси дают отстояться, фильтруют и фильтрат нагревают до 80–85 °С. К нагретому фильтрату приливают тонкой струей холодный отфильтрованный раствор, полученный растворением декагидрата карбоната натрия массой 25 г в воде объемом 70 см³, до

слабощелочной реакции среды фильтрата (проба с фенолфталеином), затем раствор нагревают 30 мин и осадок отделяют декантацией.

Осадок гидрокарбоната магния перемешивают 10 мин с горячей водой объемом 40 см^3 . После этого воду декантируют, осадок отделяют на воронке Бюхнера, переносят его обратно в сосуд, где проводилось осаждение, добавляют горячую воду объемом 20 см^3 и повторяют промывку декантацией еще 8–10 раз, причем первые четыре промывки следует провести быстро. Осадок отделяют на воронке Бюхнера и промывают еще раз горячей водой объемом 20 см^3 , затем сушат при $110\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$, изредка перемешивая.

Высушенный гидрокарбонат магния массой 10–11 г прокаливают в шамотном тигле при $660\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4–5 ч. После охлаждения продукт растирают в порошок и промывают декантацией 2–3 раза дистиллированной водой объемом по 30 см^3 , не дожидаясь полного отстаивания, поскольку мелкие частицы оксида магния остаются во взвешенном состоянии. Осадок отделяют на воронке Бюхнера, вновь промывают водой объемом 10 см^3 и сушат при $120\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3–4 ч. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Оксид магния — мелкодисперсный белый или почти белый порошок; практически нерастворим в воде, растворим в разбавленных кислотах, в большинстве случаев со слабым выделением пузырьков. При получении и хранении оксида магния следует учитывать, что на воздухе он постепенно поглощает влагу и углекислый газ.

Согласно требованиям ГФ при контроле качества оксида магния следует обратить внимание на цветность, потерю в массе при прокаливании, а также на наличие в допустимых пределах примесей растворимых веществ, хлоридов, сульфатов, мышьяка, кальция, железа, тяжелых металлов, нерастворимых в уксусной кислоте веществ.

Пероксид магния

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированные растворы пероксида водорода и аммиака? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими растворами? В чем заключается первая помощь при ожоге пероксидом водорода и отравлении аммиаком?

Методика синтеза. В стакан с мешалкой вливают 30 % раствор пероксида водорода объемом 33 см^3 и при температуре не более $30\text{ }^\circ\text{C}$ (требуется охлаждение) постепенно вносят сухой оксид магния массой 100 г. Реакционную смесь перемешивают в течение 5–6 ч и фильтруют. Содержание пероксида водорода в отфильтрованной пробе раствора не должно превышать 1 %. Осадок отжимают между листами фильтровальной бумаги, насыпают его в стеклянную кювету слоем 20–30 мм и, периодически перемешивая, сушат при $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ до получения рассыпчатого порошка. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

При получении и хранении пероксида магния следует учитывать, что препарат разлагается при хранении, теряя в первый месяц до 4 % пероксида магния, а в каждый последующий — до 1%.

Исследование свойств полученного вещества. Пероксид магния — белый порошок; практически нерастворим в воде, растворим в разбавленных минеральных

кислотах и кипящей разбавленной уксусной кислоте. В сухом воздухе довольно устойчив и не разлагается при нагревании до 150 °С; во влажном воздухе разлагается, выделяя кислород.

Согласно требованиям ГФ при контроле качества пероксида магния следует обратить внимание на щелочность, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей растворимых солей, хлоридов, сульфатов, кальция, железа, мышьяка, тяжелых металлов.

Дигидрат лактата магния

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с нагревательными приборами и концентрированными растворами кислот?

Методика синтеза. Рассчитывают необходимые для получения дигидрата лактата магния количества реагентов – 80 % раствора молочной кислоты, твердого оксида магния и воды, исходя из уравнения соответствующей реакции и их массового отношения: 1,0 : 0,18 : 1,5.

В фарфоровую чашку или стакан наливают воду в вышеуказанном количестве, нагревают ее на водяной бане до 70–90 °С и добавляют соответствующее количество 80 % раствора молочной кислоты. В полученный раствор молочной кислоты очень малыми порциями вносят оксид магния при перемешивании в течение ~ 40 мин и температуре 70–90 °С до полного его растворения.

При проведении реакции важно не допускать снижения температуры смеси ниже 60 °С, так как происходит резкое увеличение вязкости раствора и снижение скорости реакции! По окончании реакции проверяют величину pH среды (она должна соответствовать интервалу 6,5–7,5).

Для выделения осадка следует использовать изотермическую кристаллизацию (создание пересыщения за счет удаления части растворителя путем выпаривания), поскольку растворимость лактата магния при увеличении температуры изменяется незначительно. В связи с этим полученный раствор лактата магния упаривают на водяной бане до появления пленки кристаллов, а затем охлаждают на ледяной бане. Выделившийся осадок отделяют на воронке Бюхнера, промывают этиловым спиртом и высушивают при комнатной температуре.

Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Дигидрат лактата магния – белый или почти белый кристаллический (или гранулированный) порошок; мало растворим в воде, растворим в горячей воде, практически нерастворим в спирте.

При контроле качества дигидрата лактата магния, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и pH раствора, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов, железа.

Тетрагидрат ацетата магния

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами, концентрированными растворами уксусной кислоты?

Методика синтеза. 80 % раствор уксусной кислоты объемом 30 см^3 разбавляют водой объемом 60 см^3 ; раствор нагревают на водяной бане до $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ (под тягой!) и постепенно при перемешивании, не допуская сильного вспенивания, вносят карбонат или гидрокарбонат магния (его количество рассчитывают по уравнению реакции и берут с 10–15 % избытком). Реакционную смесь перемешивают до прекращения выделения углекислого газа, затем проверяют реакцию среды полученной смеси (она должна быть слабощелочной).

Раствор нагревают (под тягой!) 15–20 мин на водяной бане и фильтруют, затем к фильтрату добавляют 80 % раствор уксусной кислоты объемом $0,5\text{--}1,0\text{ см}^3$ и упаривают (под тягой!) до тех пор, пока плотность раствора не будет равной $1,25\text{--}1,26\text{ г/см}^3$. При охлаждении раствора на ледяной бане выделяются кристаллы тетрагидрата ацетата меди(II), которые отделяют на воронке Бюхнера, очень быстро отжимают между листами фильтровальной бумаги, переносят в банку и пробку заливают парафином. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Тетрагидрат ацетата магния — бесцветные кристаллы или белый либо почти белый кристаллический порошок; легко растворим в воде и спирте.

При контроле качества дигидрата лактата магния, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и pH раствора, содержание воды, отсутствие примесей легкоокисляемых веществ, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов, натрия, калия, алюминия, нитратов.

Гексагидрат хлорида кальция

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при проведении реакций, в результате которых выделяется газ, а также при работе с высокими температурами?

Методика синтеза. Мелкораздробленный мрамор или порошок мела постепенно вносят в стакан с 15 % раствором хлористоводородной кислоты (количества реагентов предварительно рассчитывают по уравнению реакции получения хлорида кальция). Если после растворения соли кальция реакция раствора будет сильнокислой, следует дополнительно внести мрамор (или мел) в небольшом количестве. Полученный раствор фильтруют и фильтрат упаривают до тех пор, пока температура кипения раствора не достигнет $123\text{--}129\text{ }^\circ\text{C}$ (следить по термометру!). При проведении кристаллизации гексагидрата хлорида кальция из водного раствора следует учитывать, что соотношение хлорида кальция и воды (в молях) 1 : 6 реализуется в растворе, кипящем при $\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$. После достижения этой температуры прекращают упаривание и оставляют раствор для охлаждения (на 1–2 сут).

Выделившиеся кристаллы тщательно отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера и переносят в банку с плотно закрывающейся пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Гексагидрат хлорида кальция — бесцветные кристаллы; чрезвычайно гигроскопичен, очень легко растворим в воде, легко растворим в этиловом спирте; устойчив до $\sim 29,8\text{ }^\circ\text{C}$, при более вы-

соких температурах из насыщенного раствора выпадают кристаллогидраты с 4, 2 и 1 молекулами воды. Водные растворы хлорида кальция замерзают при низких температурах: 20 % при $-18,57\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 % при $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При контроле качества гексагидрата хлорида кальция, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и цветность раствора, кислотность или щелочность, отсутствие примесей бария, алюминия, а также на наличие в допустимых пределах примесей сульфатов, железа, магния и солей щелочных металлов.

Карбонат кальция

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с концентрированными растворами кислот и при проведении реакций, в результате которых выделяется газ?

Методика синтеза. Растворы реагентов готовят следующим образом: тетрагидрат нитрата кальция в количестве 0,2 моль растворяют в воде объемом 100 см^3 ; карбонат аммония в количестве, рассчитанном по уравнению реакции, берут с избытком 10–15 % и также растворяют в воде объемом 100 см^3 . Растворы реагентов фильтруют, помещают в капельные воронки и медленно при перемешивании вливают в стакан, содержащий дистиллированную воду объемом 100 см^3 . Образовавшемуся осадку дают отстояться некоторое время и проверяют полноту осаждения карбоната кальция в отфильтрованной порции жидкости (проба с оксалатом аммония). Если полнота осаждения не достигнута, то к реакционной смеси добавляют раствор карбоната аммония.

Осадок отделяют на воронке Бюхнера, промывают дистиллированной водой до полного удаления нитрат-ионов (проба с дифениламином) и сушат при $105\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Карбонат кальция — белый или почти белый порошок; практически нерастворим в воде, растворим в кислотах. При нагревании свыше $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит термическое разложение с образованием оксидов.

Согласно требованиям ГФ при контроле качества карбоната кальция следует обратить внимание на потерю в массе при высушивании, отсутствие примесей бария, а также на наличие в допустимых пределах примесей магния и щелочных металлов, нерастворимых в уксусной кислоте веществ, хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов, железа, мышьяка.

Гидроксиапатит кальция

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с твердыми щелочами и их растворами?

Методика синтеза. Растворы реагентов для получения гидроксиапатита готовят растворением в отдельных порциях воды объемом $50\text{--}60\text{ см}^3$ каждого из следующих веществ: безводного (высушенного при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) нитрата кальция массой 16,4 г; однозамещенного фосфата калия массой 8,16 г и гидроксида натрия массой 5,6 г.

Для приготовления реакционной смеси к раствору гидроксида натрия сначала добавляют по каплям при постоянном перемешивании раствор однозамещенного фосфата калия, а затем раствор нитрата кальция. Поскольку рост кристаллов гидроксиапатита кальция и их осаждение из раствора происходит постепенно, раствор с осадком выдерживают в течение 10–20 мин при pH 8–9 и температуре 40–60 °C, непрерывно перемешивая, и оставляют на сутки при комнатной температуре.

Мелкокристаллический продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления нитрат-ионов (проба с дифениламином) и остатков щелочи (pH пробы 7,0–7,2), а затем сушат при 40–60 °C. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Гидроксиапатит кальция – белый порошок; практически нерастворим в воде, растворим в разбавленных минеральных кислотах.

Согласно требованиям ГФ при контроле качества гидроксиапатита кальция следует обратить внимание на pH водной суспензии, наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, бария, железа, тяжелых металлов, мышьяка, потерю в массе при высушивании, а также на отсутствие частиц, размер которых превышает 2 мкм.

Пентагидрат лактата кальция

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при проведении реакций, в результате которых выделяется газ?

Методика синтеза. В фарфоровую чашку вносят 80 % раствор молочной кислоты массой 37,2 г и 60 % раствор лактата натрия массой 84,8 г, смесь нагревают на водяной бане до 60–70 °C, а затем при непрерывном перемешивании очень малыми порциями добавляют карбонат кальция массой 10,2 г (или эквивалентное количество оксида кальция). Следует не допускать снижения температуры смеси ниже 60 °C, так как при ~ 50 °C происходит резкое увеличение вязкости раствора.

Реакционную смесь нагревают до 105–115 °C и перемешивают до полного растворения карбоната кальция и удаления образующегося углекислого газа (10–30 мин). По окончании реакции проверяют величину pH среды (она должна соответствовать интервалу 4,3–6,3), а затем горячий раствор быстро фильтруют и охлаждают на ледяной бане (ниже 0 °C). Осадок отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Пентагидрат лактата кальция – белый мелкодисперсный порошок; выветривается на воздухе; растворим в холодной воде (медленно), легко растворим в горячей воде, очень мало растворим в спирте, эфире и хлороформе.

При контроле качества пентагидрата лактата кальция, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на степень мутности и цветность раствора, кислотность или щелочность, потерю в массе при высушивании, отсутствие примесей бария, а также на наличие в допустимых пределах примесей солей магния и щелочных металлов.

Сульфат бария

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения бария? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ними?

Методика синтеза. Готовят насыщенный при 50–60 °С раствор хлорида бария, растворяя рассчитанное по уравнению реакции количество соли в предварительно нагретой воде, и полученный раствор фильтруют. Необходимое количество сульфата натрия рассчитывают по уравнению реакции и готовят его насыщенный при небольшом нагревании раствор следующим образом: соль массой 1 г растворяют в воде объемом 3 см³ и добавляют 15 % раствор серной кислоты до pH ~ 3, затем раствор вновь нагревают до 60–80 °С и фильтруют.

В раствор сульфата натрия медленно вливают тонкой струей при постоянном перемешивании раствор хлорида бария; образовавшийся осадок отстаивают и промывают горячей водой декантацией, а затем на воронке Бюхнера до нейтральной реакции (проба с метиловым оранжевым). Кроме того, промывные воды не должны содержать ионов бария, хлорида, сульфата. Полученный осадок, имеющий консистенцию пасты, отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают при 100 °С в сушильном шкафу. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Сульфат бария — белый порошок; нерастворим в воде, практически нерастворим в разбавленных минеральных кислотах, щелочах и органических растворителях.

Согласно требованиям ГФ при контроле качества сульфата бария следует обратить внимание на требуемую степень дисперсности частиц порошка и нейтральную среду его суспензии, отсутствие растворимых солей бария, карбоната бария, сульфидов, фосфатов, сульфитов и других восстанавливающих веществ, а также на наличие в допустимых пределах примесей тяжелых металлов, хлоридов, сульфатов, железа, мышьяка.

6.3. СОЕДИНЕНИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Оксид железа(III)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с муфельной печью, щелочами, щавелевой кислотой?

Методика синтеза

Способ 1. Оксид железа(III) (гематит α -Fe₂O₃) образуется при термическом разложении оксалата железа(II). Для получения оксалата железа(II) готовят раствор соли железа(II) растворением двойного сульфата аммония-железа(II) массой 50 г в воде объемом 70 см³ и насыщенный при 95–98 °С раствор щавелевой кислоты.

При энергичном перемешивании горячий раствор щавелевой кислоты объемом 30 см³ постепенно вливают в раствор соли железа(II). Образовавшийся осадок оксалата железа(II) фильтруют и промывают горячей водой на воронке Бюхнера до полного удаления сульфат-ионов (проба с хлоридом бария).

Полученный осадок переносят в фарфоровую чашку и высушивают при 100–110 °С, а затем прокаливают при 400–500 °С. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Способ 2. Для синтеза оксида железа(III) термическим разложением в качестве исходного реагента используют гидроксид железа(III), который предварительно получают взаимодействием растворов соли железа(III) и аммиака.

Нонагидрат нитрата железа(III) массой 20 г (или эквивалентное количество другой соли железа(III)) растворяют в дистиллированной воде объемом 100 см³, затем раствор нагревают до 70 °С и по каплям прибавляют 5 % раствор аммиака в количестве, рассчитанном по уравнению реакции (до появления слабого запаха аммиака).

Осадок гидроксида железа(III) отделяют на воронке Бюхнера, переносят в фарфоровую чашку и высушивают при 100–110 °С, а затем прокаливают в тигле в муфельной печи при 600–700 °С до постоянной массы осадка (~ 2–2,5 ч). Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Оксид железа(III) (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) — мелкодисперсный порошок красного цвета; мало растворим в воде.

Согласно требованиям ГФ при контроле качества оксида железа(III) следует обратить внимание на наличие в допустимых пределах примесей свинца, цинка, хрома, мышьяка, ртути.

Тригидрат лактата железа(II)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами, концентрированными растворами кислот и щелочей?

Методика синтеза. Рассчитывают по уравнению реакции необходимые для приготовления насыщенных растворов реагентов количества двойного сульфата аммония-железа(II) и гидрокарбоната натрия или калия. К насыщенному при 0 °С раствору соли железа(II) по каплям приливают насыщенный при 0 °С раствор гидрокарбоната щелочного металла (предварительно через раствор гидрокарбоната пропускают в течение 10 мин углекислый газ). Реакционную смесь с образовавшимся осадком выдерживают некоторое время при комнатной температуре, фильтруют и промывают ледяной водой на воронке Бюхнера до полного удаления сульфат-ионов (проба с хлоридом бария). Полученный серовато-белый осадок карбоната железа(II) высушивают при комнатной температуре, отжимая между листами фильтровальной бумаги.

В фарфоровую чашку вносят 80 % раствор молочной кислоты в количестве, рассчитанном по уравнению реакции, и при непрерывном перемешивании порциями добавляют предварительно полученный карбонат железа(II); реакционную смесь выдерживают 10–15 мин, перемешивая стеклянной палочкой образовавшуюся кашичу. Процесс осуществляют при комнатной температуре до прекращения выделения углекислого газа, затем проверяют реакцию среды полученной смеси ($\text{pH} \leq 6$). С этой целью небольшое количество осадка взбалтывают в пробирке с водой, слегка нагревают для полного удаления углекислого газа и определяют реакцию среды с помощью лакмусовой бумаги.

Образовавшийся осадок тригидрата лактата железа(II) фильтруют и промывают небольшим количеством этилового спирта на воронке Бюхнера, затем быстро высушивают, отжимая между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Тригидрат лактата железа(II) – зеленовато-белый кристаллический порошок или сrostки мелких игольчатых кристаллов с характерным запахом; умеренно растворим в воде, растворим в кипящей воде, практически нерастворим в этиловом спирте; водные растворы зеленовато-желтого цвета имеют слабокислую реакцию, на воздухе раствор окисляется. При слабом прокаливании вещество обугливается, распространяя запах жженого сахара. Вещество следует хранить в хорошо закупоренной банке.

При контроле качества тригидрата лактата железа(II), согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на степень мутности и окраску его раствора, отсутствие примесей тяжелых металлов и мышьяка, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов.

Гептагидрат сульфата железа(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляет концентрированная серная кислота и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ней?

Методика синтеза (см. стр. 124).

Исследование свойств полученного вещества. Гептагидрат сульфата железа(II) – кристаллический порошок светло-зеленого цвета или голубовато-зеленые кристаллы; легко растворим в воде, очень легко растворим в кипящей воде, практически нерастворим в этиловом спирте; выветривается на воздухе; окисляется во влажном воздухе; при 64 °C превращается в моногидрат, а выше 250 °C полностью теряет кристаллизационную воду и начинает разлагаться с выделением оксида серы(IV).

При контроле качества гептагидрата сульфата железа(II), согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность и pH раствора, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, железа(III), марганца, цинка, тяжелых металлов, мышьяка.

Дигидрат пентацианонитрозоферрата(III) натрия

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированные серная и уксусная кислоты, концентрированные растворы щелочей, циан и оксиды азота? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Работу проводить под сильной тягой!

Методика синтеза. Тригидрат гексацианоферрата(II) калия массой 12,0 г растворяют в воде объемом 24,0 см³ при нагревании в широкогорлой колбе и при перемешивании в этот раствор добавляют нитрит натрия массой 7,8 г. Колбу закрывают пробкой, через которую вставляют термометр, капельную воронку и широкую стеклянную трубку, служащую для отвода в тягу выделяющихся газов. Реак-

ционную смесь нагревают на водяной бане до 85 °С и очень медленно приливают из капельной воронки раствор серной кислоты, приготовленный смешиванием 96 % раствора серной кислоты массой 6,8 г и воды объемом 24 см³, следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 85–90 °С. После введения первой порции серной кислоты приливают дополнительно тот же раствор кислоты объемом 3 см³ и нагревают реакционную смесь 1–2 ч на водяной бане до 100 °С, а затем проверяют наличие в реакционной смеси гексацианоферрата(II) калия и гексацианоферрата(III) калия. Для выполнения этих проб порцию реакционной смеси объемом 0,5 см³ разбавляют водой объемом 2,5 см³ и вводят несколько капель раствора сульфата железа(II) или сульфата меди(II). В случае положительной пробы на наличие гексацианоферрата(III) калия в реакционную смесь добавляют при перемешивании и нагревании нитрит натрия массой 0,2–0,3 г. При отсутствии гексацианоферрата(II) калия в пробе с сульфатом меди(II) образуется светло-зеленый осадок (не коричневый!).

Реакционную смесь фильтруют в фарфоровую чашку и добавляют при перемешивании нагретый до 80 °С раствор, полученный смешиванием пентагидрата сульфата меди(II) массой 7,3 г и воды объемом 15 см³. После отстаивания жидкость декантируют и осадок промывают водой декантацией (или на воронке Бюхнера) при 25–30 °С до отрицательной реакции промывных вод на сульфат-ионы (проба с хлоридом бария).

Полученный осадок нитропруссид меди(II) разлагают концентрированным водным раствором гидрокарбоната натрия, масса соли в котором составляет 4 г, затем раствор фильтруют и осадок карбоната меди(II) промывают водой несколько раз на фильтре, соединяя промывные воды с фильтратом. Фильтрат подкисляют концентрированной уксусной кислотой объемом 0,6–0,8 см³ и упаривают до половины объема. После упаривания в растворе осаждают примесь сульфат-ионов, добавляя ~ 0,2 г соли бария (предпочтительно ацетата). Раствор фильтруют и вновь упаривают на водяной бане до появления толстой кристаллической пленки, а затем охлаждают на ледяной бане и осадок сушат при температуре не выше 40 °С.

Исследование свойств полученного вещества. Дигидрат пентацианонитрозоферрата(III) натрия (нитропруссид натрия) – красно-коричневый порошок или кристаллы; легко растворим в воде, мало растворим в этиловом спирте; в водном растворе разлагается при рассеянном освещении; не теряет кристаллизационной воды даже при 100 °С, а при 400 °С разлагается с выделением оксида азота(II) и циана.

При контроле качества нитропруссид натрия, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на содержание воды (9,0–15,0 %), нерастворимых веществ (сухой остаток), а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, гексацианоферратов(II), гексацианоферратов(III), сульфатов.

Дисеквигидрат цитрата меди(II)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с солями меди?

Методика синтеза. Рассчитывают по уравнению реакции необходимые для получения осадка дисеквигидрата цитрата меди(II) количества растворов реагентов с концентрацией 2,0–2,5 моль/дм³ пентагидрата сульфата меди(II) и цитрата натрия.

К раствору цитрата натрия постепенно при перемешивании приливают раствор сульфата меди(II), затем реакционную смесь с выпавшим осадком выдерживают некоторое время при температуре 6–10 °С (в холодильнике) и проверяют реакцию среды (рН ~ 7). Для этого небольшое количество осадка взбалтывают в пробирке с водой и определяют реакцию среды с помощью индикаторной бумаги.

Осадок фильтруют и промывают дистиллированной водой на воронке Бюхнера до полного удаления сульфат-ионов (проба с хлоридом бария), а затем высушивают, отжимая между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Дисеквигидрат цитрата меди(II) – светло-зеленый порошок; очень мало растворим в воде, легко растворим в минеральных кислотах и растворе аммиака; на воздухе слабо выветривается. Вещество следует хранить в хорошо закупоренной банке. При 100 °С теряет две молекулы воды, приобретая голубую окраску, а при сильном нагревании разлагается с образованием оксида и металлической меди.

При контроле качества дисеквигидрата цитрата меди(II), согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на потерю в массе при прокаливании, а также на наличие в допустимых пределах примесей сульфатов и хлоридов.

Моногидрат ацетата меди(II)

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с солями меди(II), растворами аммиака и уксусной кислоты?

Методика синтеза. Пентагидрат сульфата меди(II) массой 10 г растворяют в воде объемом 100 см³ (при необходимости раствор фильтруют). В другом сосуде готовят 20 % раствор карбоната натрия объемом 60 см³, нагревают его до 60 °С и тонкой струей при постоянном перемешивании вливают раствор сульфата меди(II). Образовавшийся осадок выдерживают некоторое время в маточном растворе, промывают его водой несколько раз декантацией, а затем фильтруют и промывают водой на воронке Бюхнера до удаления сульфат-ионов (проба с хлоридом бария). После промывки осадок взмучивают с водой объемом 60 см³, добавляют раствор аммиака (пл. 0,91 г/см³) объемом 0,5 см³ и вновь дают ему отстояться, затем удаляют жидкость декантацией и промывают осадок 2–3 раза горячей водой.

В фарфоровую чашку наливают воду объемом 40 см³, нагревают ее на водяной бане до 60 °С, затем прибавляют ледяную уксусную кислоту объемом 5 см³ (под тягой!). В полученный раствор уксусной кислоты малыми порциями при перемешивании вносят полученный осадок гидрокарбоната меди(II) (не допускать сильного вспенивания!) до прекращения выделения углекислого газа, затем проверяют реакцию среды полученной смеси (она должна быть слабокислой).

Раствор отделяют на воронке Бюхнера, фильтрат упаривают (под тягой!) до появления пленки мелких кристаллов и быстро охлаждают на ледяной бане. При охлаждении раствора выпадают кристаллы моногидрата ацетата меди(II), их отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре, отжимая между листами фильтровальной бумаги.

Из маточного раствора, оставшегося после фильтрования в колбе Бунзена, можно получить дополнительную порцию осадка. Перед кристаллизацией этот раствор упаривают на водяной бане обычным образом, а затем к нему добавляют 25 % раствор уксусной кислоты объемом 5 см³ (под тягой!) и охлаждают на ледяной бане; выпавшие кристаллы сушат между листами фильтровальной бумаги. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Моногидрат ацетата меди(II) – голубовато-зеленые кристаллы или зеленый мелкокристаллический порошок; растворим в воде, очень мало растворим в этиловом спирте; при 145–180 °С теряет кристаллизационную воду; в интервале 245–450 °С происходит разложение безводной соли.

При контроле качества моногидрата ацетата меди(II), согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность раствора, отсутствие примесей, не осаждаемых сероводородом, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, никеля, железа.

Пентагидрат сульфата меди(II)

Меры предосторожности. Какую опасность представляют концентрированные серная и азотная кислоты, оксиды серы и азота? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с этими веществами?

Методика синтеза (см. стр. 127).

Исследование свойств полученного вещества. Пентагидрат сульфата меди(II) – синий кристаллический порошок или прозрачные синие кристаллы; легко растворим в воде, растворим в метаноле, практически нерастворим в этиловом спирте; слегка выветривается на воздухе; выше 100 °С постепенно теряет кристаллизационную воду, превращаясь в тетра-, три- и моногидраты, при 250 °С полностью обезвоживается; при 653 °С начинает разлагаться с выделением оксидов меди(II) и серы(VI).

При контроле качества пентагидрата сульфата меди(II), согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность раствора, потерю в массе при высушивании, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, железа, свинца.

Оксид цинка

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с муфельной печью, аммиаком, концентрированными щелочными растворами?

Методика синтеза

Способ 1. Гексагидрат нитрата цинка массой 20 г (или эквивалентное количество гептагидрата сульфата цинка) растворяют в воде объемом 60 см³. Поскольку соли цинка содержат примесь ионов железа и других металлов, то для их осаждения в раствор соли цинка добавляют раствор сульфида аммония или натрия объемом 1 см³. В случае образования через 1,5–2 ч осадка его отфильтровывают,

фильтрат немного разбавляют водой и к нему добавляют при перемешивании раствор аммиака (пл. 0,92–0,93 г/см³) в количестве, необходимом для осаждения гидроксида цинка и рассчитанном по уравнению соответствующей реакции. Полученный осадок гидроксида цинка промывают 8–10 раз горячей водой и отделяют на воронке Бюхнера. Влажный осадок помещают в фарфоровую чашку и высушивают при 100–120 °С, регулярно перемешивая его. Высушенный осадок прокаливают в муфельной печи при 500–550 °С (~ 3–4 ч). Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Способ 2. Кристаллическую соду массой 1 г растворяют в воде объемом 100 см³ и нагревают до кипения, затем к этому раствору при кипячении постепенно приливают раствор сульфата цинка, приготовленный растворением гептагидрата сульфата цинка массой 10 г в воде объемом 40 см³. После сливания растворов реакционная смесь должна иметь щелочную реакцию, в противном случае в нее добавляют еще немного соды.

Полученный осадок основной соли цинка промывают горячей водой до прекращения выделения углекислого газа (проба с кислотой), отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера, промывают 4–5 раз горячей водой, затем сушат при 100–120 °С и прокаливают в муфельной печи при 400 °С до тех пор, пока проба вещества будет растворяться в кислоте без выделения углекислого газа. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Оксид цинка — мягкий белый или белый с желтоватым оттенком порошок; практически нерастворим в воде и этиловом спирте, растворим в разведенных минеральных кислотах, уксусной кислоте, растворах гидроксидов щелочных металлов. При хранении оксида цинка следует учитывать, что на воздухе он поглощает углекислый газ.

При контроле качества оксида цинка, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на щелочность, потерю в массе при прокаливании, отсутствие примесей карбонатов и веществ, нерастворимых в кислотах, а также на наличие в допустимых пределах примесей мышьяка, кадмия, железа, свинца.

Дигидрат ацетата цинка

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с растворами пероксида водорода и уксусной кислоты?

Методика синтеза. 20 % раствор уксусной кислоты объемом 100 см³ нагревают до 75 °С и к нему постепенно при перемешивании добавляют навеску оксида цинка (его количество рассчитывают по уравнению реакции и берут с 20 % избытком). Полученную реакционную смесь фильтруют и к фильтрату добавляют 3 % раствор пероксида водорода объемом 3–4 см³, а затем нагревают до кипения и после не продолжительного кипячения фильтруют через плотный фильтр.

Для осаждения катионов железа и других примесей к фильтрату добавляют карбонат цинка массой 2 г; смесь кипятят 5 мин и после этого еще 40–50 мин нагревают на водяной бане, а затем фильтруют. К фильтрату добавляют 20 % раствор уксусной кислоты до появления ее слабого запаха и быстро охлаждают раствор. Образовавшиеся кристаллы отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре, отжимая между листами фильтровальной бумаги.

Дополнительное количество осадка можно получить при упаривании маточного раствора до появления кристаллической пленки с последующим охлаждением, фильтрованием и сушкой кристаллов. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Исследование свойств полученного вещества. Дигидрат ацетата цинка — листовидные кристаллы или белый кристаллический порошок; легко растворим в воде и этиловом спирте; при 100 °С теряет кристаллизационную воду, при прокаливании образуется ацетон.

При контроле качества дигидрата ацетата цинка, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и pH раствора, отсутствие примесей восстанавливающих веществ, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, сульфатов, алюминия, мышьяка, кадмия, меди, железа, свинца.

Гептагидрат сульфата цинка

Меры предосторожности. Какую опасность представляет концентрированная серная кислота и какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ней?

Методика синтеза (см. стр. 129).

Исследование свойств полученного вещества. Гептагидрат сульфата цинка — белый или почти белый кристаллический порошок либо бесцветные прозрачные кристаллы; очень легко растворим в воде, практически нерастворим в этиловом спирте; выветривается на воздухе, плавится в кристаллизационной воде при 39 °С с образованием гексагидрата и полностью теряет воду при 250–280 °С.

При контроле качества гептагидрата сульфата цинка, согласно требованиям ГФ, следует обратить внимание на прозрачность, цветность и pH раствора, отсутствие примесей нитратов, алюминия, железа, меди, магния, кальция, тяжелых металлов, а также на наличие в допустимых пределах примесей хлоридов, железа, мышьяка.

1. СОВРЕМЕННАЯ ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	IA								
1	1 H ВОДОРОД 1,00794								
2	3 Li ЛИТИЙ 6,941	4 Be БЕРИЛЛИЙ 9,0122							
3	11 Na НАТРИЙ 22,9898	12 Mg МАГНИЙ 24,305							
4	19 K КАЛИЙ 39,0983	20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,078	21 Sc СКАНДИЙ 44,956	22 Ti ТИТАН 47,867	23 V ВАНАДИЙ 50,942	24 Cr ХРОМ 51,996	25 Mn МАРГАНЕЦ 54,938	26 Fe ЖЕЛЕЗО 55,845	27 Co КОБАЛЬТ 58,933
5	37 Rb РУБИДИЙ 85,468	38 Sr СТРОНЦИЙ 87,62	39 Y ИТТРИЙ 88,906	40 Zr ЦИРКОНИЙ 91,224	41 Nb НИОБИЙ 92,906	42 Mo МОЛИБДЕН 95,94	43 Tc ТЕХНЕЦИЙ [98]	44 Ru РУТЕНИЙ 101,07	45 Rh РОДИЙ 102,906
6	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,905	56 Ba БАРИЙ 137,327	57 La ЛАНТАН 138,905	72 Hf ГАФНИЙ 178,49	73 Ta ТАНТАЛ 180,948	74 W ВОЛЬФРАМ 183,84	75 Re РЕНИЙ 186,207	76 Os ОСМИЙ 190,23	77 Ir ИРИДИЙ 192,217
7	87 Fr ФРАНЦИЙ [223]	88 Ra РАДИЙ [226]	89 Ac АКТИНИЙ [227]	104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ [261]	105 Db ДУБНИЙ [262]	106 Sg СИБОРГИЙ [266]	107 Bh БОРИЙ [271]	108 Hs ХАССИЙ [277]	109 Mt МЕЙТНЕРИЙ [268]

Атомный номер

Символ элемента

Название элемента

Относительная атомная масса

ЛАНТАНИДЫ

58 Ce ЦЕРИЙ 140,116	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,907	60 Nd НЕОДИМ 144,242	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,36
-------------------------------------	---	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

АКТИНИДЫ

90 Th ТОРИЙ 232,038	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,035	92 U УРАН 238,029	93 Np НЕПТУНИЙ [237]	94 Pu ПЛУТОНИЙ [239]
-------------------------------------	---	-----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

ПРИЛОЖЕНИЯ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В								
10	11	12	13	14	15	16	17	18
							VIIIA	
							2	He ГЕЛИЙ 4,0026
<div>20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,078</div>			IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
			5	6	7	8	9	10
			B БОР 10,811	C УГЛЕРОД 12,011	N АЗОТ 14,007	O КИСЛОРОД 15,9994	F ФТОР 18,9984	Ne НЕОН 20,1797
			13	14	15	16	17	18
			Al АЛЮМИНИЙ 26,9815	Si КРЕМНИЙ 28,086	P ФОСФОР 30,9738	S СЕРА 32,066	Cl ХЛОР 35,453	Ar АРГОН 39,948
	IB	IIB						
28	29	30	31	32	33	34	35	36
Ni НИКЕЛЬ 58,693	Cu МЕДЬ 63,546	Zn ЦИНК 65,409	Ga ГАЛЛИЙ 69,723	Ge ГЕРМАНИЙ 72,64	As МЫШЬЯК 74,922	Se СЕЛЕН 78,96	Br БРОМ 79,904	Kr КРИПТОН 83,798
46	47	48	49	50	51	52	53	54
Pd ПАЛЛАДИЙ 106,42	Ag СЕРЕБРО 107,868	Cd КАДМИЙ 112,412	In ИНДИЙ 114,812	Sn ОЛОВО 118,71	Sb СУРЬМА 121,76	Te ТЕЛЛУР 127,60	I ИОД 126,904	Xe КСЕНОН 131,29
78	79	80	81	82	83	84	85	86
Pt ПЛАТИНА 195,085	Au ЗОЛОТО 196,967	Hg РУТУТЬ 200,59	Tl ТАЛЛИЙ 204,383	Pb СВИНЕЦ 207,2	Bi ВИСМУТ 208,980	Po ПОЛОНИЙ [209]	At АСТАТ [211]	Rn РАДОН [222]
110	111	112	113	114	115	116	117	118
Ds ДАРМШТАДИЙ [271]	Rg РЕНТГЕНИЙ [282]	Cn КОПЕРНИЦИЙ [285]	Nh НИХОНИЙ [286]	Fl ФЛЁРОВИЙ [289]	Mc МОСКОВИЙ [289]	Lv ЛИВЕРМОРИЙ [293]	Ts ТЕННЕССИН [294]	Og ОГАНЕСОН [294]
63	64	65	66	67	68	69	70	71
Eu ЕВРОПИЙ 151,964	Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	Tb ТЕРБИЙ 158,925	Dy ДИСПРОЗИЙ 162,50	Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	Er ЭРБИЙ 167,26	Tm ТУЛИЙ 168,934	Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,967
95	96	97	98	99	100	101	102	103
Am АМЕРИЦИЙ [243]	Cm КЮРИЙ [247]	Bk БЕРКЛИЙ [247]	Cf КАЛИФОРНИЙ [249]	Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [252]	Fm ФЕРМИЙ [257]	Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	No НОБЕЛИЙ [259]	Lr ЛОУРЕНСИЙ [262]

**2. МАССОВЫЕ ДОЛИ КИСЛОТ
И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИМ
ЗНАЧЕНИЯ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ**

Массовая доля кислоты, %	Плотность растворов кислот, г/см ³ (20 °С)		
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
6	1,040	1,033	1,029
7	1,045	1,037	1,037
8	1,052	1,044	1,039
9	1,059	1,049	1,043
10	1,066	1,056	1,049
12	1,080	1,068	1,059
14	1,098	1,080	1,069
16	1,112	1,093	1,079
18	1,127	1,106	1,083
20	1,143	1,119	1,100
22	1,158	1,132	1,110
24	1,174	1,145	1,121
26	1,190	1,158	1,132
28	1,205	1,171	1,142
30	1,224	1,184	1,152

3. ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПРИ 20 °С

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	?	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	?
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HS ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	Н	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	—	Н	?	Н	Н	?	М	Н	Н	Н	?	?
HSO ₃ ⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	Р	Р
HSO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	—	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	Р	М	?	?	М	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO ₄ ²⁻	Р	?	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	?	Н	?	?	?	?	?	?	?	М	Н	?
H ₂ PO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	Р	Р	?	?	—	?
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	Н	Н	Н	Н	Н	?	?	?	?
HCO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Р	Р	?	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	?	?	Н	Н	?	?	?	?	?

Р — растворимается (> 1 г на 100 г H₂O) М — мало растворимается (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O) Н — не растворимается (< 1 г на 100 г H₂O)

— — в водной среде разлагается ? — нет достоверных сведений о существовании соединения

4. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ

Ион	Реактив			
	Na_2CO_3	NaOH	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Ca^{2+}	$\text{CaCO}_3 \downarrow$ белый			
Al^{3+}		$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ белый, слизистый, растворяется в избытке щелочи – $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$		
NH_4^+		$\text{NH}_3 \uparrow$ резкий запах		
Fe^{2+}		$\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ зеленый		$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ синий
Fe^{3+}		$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ коричневый	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$ синий (лазоревый)	
Cu^{2+}		$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ голубой		
Na^+	Ионы окрашивают пламя в желтый цвет			
K^+	Ионы окрашивают пламя в фиолетовый цвет			
Ca^{2+}	Ионы окрашивают пламя в красный цвет			
H^+	Лакмус – красный, метилоранж – малиновый			

5. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОНОВ

Ион	Реактив			
	AgNO_3	BaCl_2	HCl	CaCl_2
F^-				$\text{CaF}_2 \downarrow$ белый
Cl^- , Br^- , I^-	$\text{AgCl} \downarrow$ белый $\text{AgBr} \downarrow$ желтый $\text{AgI} \downarrow$ желтый			
S^{2-}			$\text{H}_2\text{S} \uparrow$ запах тухлых яиц	
SO_3^{2-}			$\text{SO}_2 \uparrow$ резкий запах	
SO_4^{2-}		$\text{BaSO}_4 \downarrow$ белый		
PO_4^{3-}	$\text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$ желтый			
CO_3^{2-}			$\text{CO}_2 \uparrow$ без запаха	
SiO_3^{2-}			$\text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ белый, слизистый	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		$\text{BaCr}_2\text{O}_7 \downarrow$ оранжевый		
NO_3^-	$4\text{HNO}_3 + \text{Cu} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 \uparrow$ (бурый)			
OH^-	Лакмус – синий, метилоранж – желтый, фенолфталеин – малиновый			

6. КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТ

Кислота	Анион	Кдис	Кислота	Анион	Кдис
HAsO ₂	AsO ₂ ⁻	$9 \cdot 10^{-10}$	H ₅ IO ₆	H ₄ IO ₆ ⁻	$2,8 \cdot 10^{-2}$
H ₃ AsO ₃	H ₂ AsO ₃ ⁻	$5,7 \cdot 10^{-10}$	H ₄ IO ₆ ⁻	H ₃ IO ₆ ²⁻	$5,4 \cdot 10^{-9}$
H ₃ AsO ₄	H ₂ AsO ₄ ⁻	$5,6 \cdot 10^{-3}$	H ₃ IO ₆ ²⁻	H ₂ IO ₆ ³⁻	$1,05 \cdot 10^{-15}$
H ₂ AsO ₄	HAsO ₄ ²⁻	$8,3 \cdot 10^{-8}$	HNO ₂	NO ₂ ⁻	$4 \cdot 10^{-4}$
HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	$3 \cdot 10^{-12}$	HN ₃	N ₃ ⁻	$2 \cdot 10^{-5}$
HBrO	BrO ⁻	$2,5 \cdot 10^{-9}$	H ₃ PO ₂	H ₂ PO ₂ ⁻	$1 \cdot 10^{-1}$
H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	$5,8 \cdot 10^{-10}$	H ₃ PO ₃	H ₂ PO ₃ ⁻	$5 \cdot 10^{-2}$
H ₂ B ₄ O ₇	HB ₄ O ₇ ⁻	$1 \cdot 10^{-4}$	H ₂ PO ₃ ⁻	HPO ₃ ²⁻	$2 \cdot 10^{-5}$
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	$4,45 \cdot 10^{-7}$	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	$7,52 \cdot 10^{-3}$
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	$4,69 \cdot 10^{-11}$	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	$6,31 \cdot 10^{-8}$
HCOOH	HCOO ⁻	$2 \cdot 10^{-4}$	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	$1,26 \cdot 10^{-12}$
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	$1,8 \cdot 10^{-5}$	H ₂ S	HS ⁻	$9 \cdot 10^{-8}$
H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	$3,8 \cdot 10^{-2}$	HS ⁻	S ²⁻	$1 \cdot 10^{-14}$
HClO	ClO ⁻	$1 \cdot 10^{-7}$	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	$1,58 \cdot 10^{-2}$
HClO ₂	ClO ₂ ⁻	$5 \cdot 10^{-3}$	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	$6,31 \cdot 10^{-8}$
HCN	CN ⁻	$7,9 \cdot 10^{-10}$	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$1 \cdot 10^{-2}$
HCNS	CNS ⁻	$1 \cdot 10^{-4}$	H ₂ Se	HSe ⁻	$1,9 \cdot 10^{-4}$
H ₂ CrO ₄	HCrO ₄ ⁻	$1,8 \cdot 10^{-1}$	HSeO ₄ ⁻	SeO ₄ ²⁻	$8,9 \cdot 10^{-3}$
HCrO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	$3,4 \cdot 10^{-7}$	H ₂ SeO ₃	HSeO ₃ ⁻	$3,5 \cdot 10^{-3}$
HF	F ⁻	$6,61 \cdot 10^{-4}$	HSeO ₃ ⁻	SeO ₃ ²⁻	$5 \cdot 10^{-8}$
H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	$2 \cdot 10^{-12}$	H ₂ Te	HTe ⁻	$2,3 \cdot 10^{-3}$
HIO	IO ⁻	$2 \cdot 10^{-11}$	H ₂ TeO ₃	HTeO ₃ ⁻	$3 \cdot 10^{-3}$
HIO ₃	IO ₃ ⁻	$1,8 \cdot 10^{-1}$	HTeO ₃ ⁻	TeO ₃ ²⁻	$2 \cdot 10^{-8}$
HIO ₄	IO ₄ ⁻	$2,3 \cdot 10^{-2}$	H ₄ SiO ₄	H ₃ SiO ₄ ⁻	$1,3 \cdot 10^{-10}$

7. КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ОСНОВАНИЙ

Формула	Уравнение диссоциации	Кдис
NH ₃	NH ₃ + H ₂ O = NH ₄ ⁺ + OH ⁻	$1,8 \cdot 10^{-5}$
N ₂ H ₄	N ₂ H ₄ + H ₂ O = N ₂ H ₅ ⁺ + OH ⁻	$2 \cdot 10^{-6}$
NH ₂ OH	NH ₂ OH + H ₂ O = NH ₃ OH ⁺ + OH ⁻	$1,1 \cdot 10^{-8}$

8. ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ

Формула	ПР	Формула	ПР	Формула	ПР
Ag_3AsO_4	$1,1 \cdot 10^{-21}$	CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Mg(OH)_2	$5,5 \cdot 10^{-12}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	CaC_2O_4	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$
AgBrO_3	$3,97 \cdot 10^{-5}$	CaF_2	$3,4 \cdot 10^{-11}$	MnCO_3	$8,8 \cdot 10^{-10}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	Ca(OH)_2	$5,47 \cdot 10^{-6}$	Mn(OH)_2	$4 \cdot 10^{-14}$
AgCNS	$1,16 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-25}$	MnS	$7 \cdot 10^{-17}$
AgCH_3COO	$4,4 \cdot 10^{-3}$	CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$	NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Ag_2CO_3	$6,15 \cdot 10^{-12}$	CdCO_3	$5,2 \cdot 10^{-12}$	Ni(OH)_2	$2 \cdot 10^{-15}$
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	Cd(OH)_2	$6 \cdot 10^{-15}$	NiS	$2 \cdot 10^{-28}$
Ag_2CrO_4	$4,05 \cdot 10^{-12}$	CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	PbBr_2	$9,2 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2 \cdot 10^{-7}$	Co(OH)_2	$6,3 \cdot 10^{-15}$	PbCO_3	$3,3 \cdot 10^{-14}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-6}$	CoS	$3,1 \cdot 10^{-28}$	PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$
AgIO_3	$3,49 \cdot 10^{-8}$	Cr(OH)_3	$6,7 \cdot 10^{-31}$	PbCl_2	$2,12 \cdot 10^{-5}$
AgNO_2	$7,2 \cdot 10^{-4}$	CuBr	$4,15 \cdot 10^{-8}$	PbI_2	$9,8 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ag}_2\text{O (Ag}^+, \text{OH}^-)$	$1,93 \cdot 10^{-8}$	CuCl	$1 \cdot 10^{-6}$	Pb(OH)_2	$1 \cdot 10^{-15}$
Ag_3PO_4	$1,46 \cdot 10^{-21}$	Cu_2S	$3,6 \cdot 10^{-50}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
Ag_2S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	Cu(OH)_2	$5 \cdot 10^{-19}$	PbSO_4	$1 \cdot 10^{-8}$
Ag_2SO_4	$7,7 \cdot 10^{-5}$	CuS	$3,2 \cdot 10^{-38}$	Sb(OH)_3	$4 \cdot 10^{-42}$
Al(OH)_3	$5 \cdot 10^{-33}$	FeCO_3	$2,1 \cdot 10^{-11}$	Sb_2S_3	$2,9 \cdot 10^{-59}$
BaCO_3	$8,1 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH)_2	$1,65 \cdot 10^{-15}$	Sn(OH)_2	$5 \cdot 10^{-26}$
BaC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$	Fe(OH)_3	$3,8 \cdot 10^{-38}$	SnS	$1 \cdot 10^{-27}$
BaCrO_4	$2,4 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	SrCO_3	$1,6 \cdot 10^{-9}$
BaF_2	$1,6 \cdot 10^{-6}$	Hg_2CO_3	$9 \cdot 10^{-17}$	SrSO_4	$2,8 \cdot 10^{-7}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Hg_2Cl_2	$3,5 \cdot 10^{-18}$	Ti_2SO_4	$4 \cdot 10^{-3}$
BaSO_3	$8 \cdot 10^{-7}$	Hg_2I_2	$1,2 \cdot 10^{-28}$	TiCl	$2 \cdot 10^{-4}$
Be(OH)_2	$2,7 \cdot 10^{-10}$	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$	ZnCO_3	$6 \cdot 10^{-11}$
Bi_2S_3	$7,1 \cdot 10^{-61}$	MgCO_3	$2 \cdot 10^{-4}$	Zn(OH)_2	$2,3 \cdot 10^{-17}$

9. КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Формула	Кнест	Формула	Кнест
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	AlF_4^-	$1,8 \cdot 10^{-18}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$8 \cdot 10^{-22}$	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$5 \cdot 10^{-39}$
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$	$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	$1 \cdot 10^{-23}$
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	$1 \cdot 10^{-42}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	AuCl_4^-	$5 \cdot 10^{-22}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$	$8,3 \cdot 10^{-10}$	AuBr_2^-	$4 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ag}(\text{SO}_4)_2^{3-}$	0,59	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
AgCl_2^-	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,41 \cdot 10^{-19}$
AgBr_2^-	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$\text{Cd}(\text{SCN})_6^{4-}$	1,033
AgI_3^{2-}	$1,4 \cdot 10^{-14}$	CdCl_4^{2-}	$9,3 \cdot 10^{-3}$
AgI_4^{3-}	$1,8 \cdot 10^{-14}$	CdCl_6^{4-}	$2,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	CdBr_4^{2-}	$2 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	CdI_4^{2-}	$8 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	CdI_6^{4-}	$1 \cdot 10^{-6}$
AlF_6^{3-}	$1,44 \cdot 10^{-20}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{-19}$	HgCl_4^{2-}	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{-64}$	HgBr_4^{2-}	$2 \cdot 10^{-22}$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	HgI_4^{2-}	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$2,89 \cdot 10^{-11}$	$\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-30}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$\text{Mg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	10,9
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	$\text{Mg}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$2 \cdot 10^3$
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{-29}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CuCl_4^{2-}	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$
CuI_2^-	$1,75 \cdot 10^{-9}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$	$\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cu}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$	ZnCl_4^{2-}	1
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$	ZnBr_3^-	50
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$6,3 \cdot 10^{-21}$	ZnI_4^{2-}	220
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	$1,05 \cdot 10^{-3}$		

10. ТРИВИАЛЬНЫЕ НАЗВАНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, РЕАКТИВОВ И МИНЕРАЛОВ

Азотистый ангидрид — N_2O_3	Бурый железняк — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Азотный ангидрид — N_2O_5	Веселящий газ — N_2O
Азурит — $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Вивианит — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Алебастр — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Витерит — BaCO_3
Александрит — BeAl_2O_4 (% Cr)	Вюрцит — ZnS
Алюмоаммониевые квасцы — $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Галенит — PbS
Алюмокалиевые квасцы — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Галит — NaCl
Аммонийная селитра — NH_4NO_3	Гашеная известь — $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Аммофос — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Гематит — Fe_2O_3
Ангидрид серной кислоты — SO_3	Гипс (жженный, мертвый) — CaSO_4
Ангидрит — CaSO_4	Глауберова соль — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Ангидрон — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	Глинозем — Al_2O_3
Английская соль — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Горная синь — $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
Антимонит — Sb_2S_3	Горный хрусталь — SiO_2
Антихлор — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Горькая соль — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Арагонит — CaCO_3	Двойной суперфосфат — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
Аргентит — Ag_2S	Диаммофос — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Арсенопирит — FeAsS	Дициан — $(\text{CN})_2$
Асбест — $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Доломит — $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Аурипигмент — As_2S_3	Едкий натр — NaOH
Байерит — $\text{Al}(\text{OH})_3$	Едкое кали — KOH
Бариевая селитра — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Жавелевая вода — $\text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$
Барит — BaSO_4	Железная лазурь — $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
Баритовая вода — $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	Железный колчедан — FeS_2
Баритовые белила — BaSO_4	Железный купорос — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Белая глина — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Железный сурик — Fe_2O_3
Белая магнезия — $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Железоаммонийные квасцы — $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Белая сажа — SiO_2	Желтая кровяная соль — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Белый мышьяк — As_2O_3	Желтый крон — PbCrO_4
Белый фосфор — P_4	Известковая вода (молоко) — $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
Бемит — $\text{AlO}(\text{OH})$	Известковая селитра — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Берилл — $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Известняк — CaCO_3
Берлинская лазурь — $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Индийская селитра — KNO_3
Бертолетова соль — KClO_3	Калаверит — AuTe_2
Бишофит — $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Калиевая селитра — KNO_3
Боксит — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Калиевый полевой шпат — $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Брусит — $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Каломель — Hg_2Cl_2
Бура — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Кальцевая селитра — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Бурый газ — NO_2	

Кальцинированная сода — Na_2CO_3	Парижская зелень — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$
Кальцит — CaCO_3	Пергидроль — 30 % раствор H_2O_2
Каменная соль — NaCl	Песок — SiO_2
Каолин — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Пирит — FeS_2
Каолинит — $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	Пирролюзит — MnO_2
Карборунд — SiC	Питьевая сода — NaHCO_3
Карналлит — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Плавиковая кислота — HF
Каустическая сода — NaOH	Поваренная соль — NaCl
Кварц — SiO_2	Полуводный гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Кварцевое стекло — SiO_2	Поташ — K_2CO_3
Кварцевый песок — SiO_2	Преципитат — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Кизерит — $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Простой суперфосфат — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$
Киноварь — HgS	Пушонка — $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Кипелка — CaO	Растворимое стекло — Na_2SiO_3
Корунд — Al_2O_3	Рвотный камень — $\text{SbOKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Красная кровяная соль — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Реактив Толленса — $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{KOH}$
Кремнезем — SiO_2	Реактив Фелинга — $\text{CuSO}_4 + \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaOH}$
Криолит — $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$	Реактив Швейцера — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
Кристаллическая сода — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Родановодородная кислота — HNCS
Куприт — Cu_2O	Рутил — TiO_2
Лимонит — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Свинцовые белила — $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
Ляпис — AgNO_3	Свинцовый блеск — PbS
Магнезиевая селитра — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Свинцовый глет — PbO
Магнезит — MgCO_3	Свинцовый крон — PbCrO_4
Магнезия жженная — MgO	Свинцовый сахар — $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Магнетит — Fe_3O_4	Свинцовый сурик — Pb_3O_4
Малахит — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Сегнетова соль — $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Медный блеск — Cu_2S	Серебряный блеск — Ag_2S
Медный колчедан — CuFeS_2	Сернистый ангидрид — SO_2
Медный купорос — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Сернистый газ — SO_2
Медянка — $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Серный ангидрид — SO_3
Мел — CaCO_3	Серный колчедан — FeS_2
Мирабилит — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Сидерит — FeCO_3
Мочевина — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Силикагель — $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
Мрамор — CaCO_3	Сильвин — KCl
Мышьяковый колчедан — FeAsS	Сильвинит — $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$
Натриевая селитра — NaNO_3	Синильная кислота — HCN
Натронная известь — $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	Слюда — $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Нашатырный спирт — $\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Соль Мора — $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Негашеная известь — CaO	Соляная кислота — HCl
Нефелин — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	
Норвежская селитра — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
Оксилит — Na_2O_2	
Оливин — $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	
Ортоклаз — $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	

Сулема – HgCl_2	Хризотил – $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Сухой лед – CO_2 (ниже $-78,5^\circ\text{C}$)	Хромистый железняк, хромит – $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$
Тальк – $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Хромоаммонийные квасцы – $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Термит – $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$	Хромокалиевые квасцы – $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Титановые белила – TiO_2	Хромпик – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Тугоплавкое стекло – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$	Хрустальное стекло – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$
Турнбуллева синь – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Царская водка – $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1)
Тяжелый шпат – BaSO_4	Цементит – Fe_3C
Угарный газ – CO	Цинковая обманка – ZnS
Углекислый газ – CO_2	Цинковые белила – ZnO
Ферроцен – $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	Цинковый крон – ZnCrO_4
Флюорит – CaF_2	Цинковый купорос (цинкозит) – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Фосфорит – $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	Чилийская селитра – NaNO_3
Фторапатит – $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	Шпинель – $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Халцедон – SiO_2	
Халькозин – Cu_2S	
Халькопирит – CuFeS_2	
Хризоберилл – $(\text{BeAl}_2)\text{O}_4$	

11. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЗАЧЕТНОГО СИНТЕЗА И КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Лабораторный практикум по курсу неорганической химии на завершающей стадии предусматривает выполнение *зачетного синтеза*, в котором подводится итог освоения навыков применения теоретических знаний в конкретной ситуации; самостоятельного планирования несложного химического эксперимента, обоснования правильности его проведения; рационального использования посуды, приборов и реактивов; наблюдения за ходом эксперимента; обобщения и объяснения установленных фактов, аргументации выводов и утверждений; проведения целенаправленного поиска нужной информации в справочной и учебной литературе. При этом студенты не только приобретают практический опыт осуществления научной деятельности (пусть даже и на хорошо изученных ранее объектах), но и обучаются современному научному языку, логическому мышлению и быстрому восприятию новых идей.

Подготовка студентами теоретических *курсовых работ* способствует не только углубленному изучению своей будущей профессии, но и одновременно позволяет приобрести навыки работы с литературными источниками, реализовать и развить свои коммуникативные и творческие способности.

Зачетный синтез

1. Охарактеризуйте (подробно!) структуру, физические (температура разложения, растворимость в воде при разных температурах) и химические свойства (устойчивость на воздухе, отношение к воде, концентрированным и разбавлен-

ным кислотам, щелочам, термическая устойчивость, окислительно-восстановительные свойства, качественные реакции), области практического применения вещества, которое необходимо синтезировать, а также его токсичность, правила безопасности при работе с ним, способы его утилизации.

2. Приведите подробные (*со схемами приборов*) методики синтеза (не менее трех).

3. Укажите, какую методику синтеза Вы предлагаете использовать и почему, приведите ее обоснование (*после согласования выбора методики с преподавателем!*), сделайте необходимые расчеты и укажите меры по технике безопасности.

4. Приведите методики очистки получаемого вещества (*Ваши предложения*) и их обоснование (*после согласования с преподавателем!*).

5. Представьте план исследования свойств синтезированного вещества.

6. Согласуйте этот материал с преподавателем и получите допуск к выполнению работы.

7. Выполните синтез и исследование свойств полученного вещества; оставшееся вещество сдайте преподавателю.

8. Сделайте вывод о том, в какой степени удалось выполнить поставленную задачу.

Курсовая работа

1. Кратко охарактеризуйте указанный в названии работы тип (класс) соединений:

- общие особенности структуры;
- особенности физических свойств (цвет, растворимость);
- особенности химических свойств (устойчивость на воздухе, термическая устойчивость, отношение к воде, кислотам (концентрированным и разбавленным), щелочам, редокс-свойства);
- возможности и области их практического применения;
- токсичность и способы утилизации.

2. Укажите основные методы (пути) синтеза данного типа (класса) соединений.

3. Укажите основные методы их выделения и очистки.

4. Укажите основные методы и способы их идентификации (обязательно — химические методы, по желанию — физико-химические методы).

5. В заключении оцените степень изученности данного вопроса, возможность применения рассмотренных методик в условиях учебной лаборатории.

При работе с литературой (учебники, монографии, статьи, рефераты из реферативного журнала по химии — РЖХ) учитывайте следующие рекомендации:

- начните с просмотра учебной литературы (учебники по неорганической химии, приведенные в рекомендуемом списке; особое внимание уделите учебникам и «Химической энциклопедии», в которой указания о веществе необходимо искать как в виде отдельной статьи, так и в предметном указателе);
- ознакомьтесь с доступной оригинальной литературой, найденной по рефератам (3–4 статьи);

- расставляйте ссылки на литературу в тексте по мере их появления (по порядку);
- оформляйте список литературы в конце курсовой работы согласно приведенным ниже примерам:

Монографии (один или несколько авторов)

1. *Новаковский, М. С.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений / М. С. Новаковский. — Харьков : Изд-во ХГУ, 1972. — 232 с. (*здесь указано общее число страниц*).

Монография (под редакцией)

2. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. В 6-ти томах. — М. : Мир, 1985. — Т. 4. — С. 235. (*здесь указана страница, откуда взяты данные*).

Статья

3. *Плясова, Л. М.* Рентгеноструктурное исследование $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ / Л. М. Плясова, Р. Ф. Клевцова // Кристаллохимия. — 1968. — Т. 13. — № 1. — С. 38–43.

Реферат (по РЖХ)

4. *Anwar, M.* The correlation of various properties of thin films of MoO_3 and of the mixed oxide systems $\text{MoO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{—SiO}_2$ / М. Anwar, С. А. Hogarth // J. Mater. Science. — 1989. — Vol. 25. — P. 4918–4928. (РЖХ 1990-5Б4345).

- при использовании информации из интернета обязательна ссылка на сайт и дату обращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воскресенский, П. И.* Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. — М., 1973.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп / под ред. В. А. Филова [и др.]. — Л., 1988. — 512 с.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп / под ред. В. А. Филова [и др.]. — Л., 1989. — 592 с.
- Захаров, Л. Н.* Начала техники лабораторных работ / Л. Н. Захаров. — Л., 1981.
- Захаров, Л. Н.* Техника безопасности в химических лабораториях / Л. Н. Захаров. — Л., 1991.
- Иванова, М. А.* Химический демонстрационный эксперимент / М. А. Иванова, М. А. Кононова ; под ред. С. А. Шукарева. — М., 1984. — 208 с.
- Карякин, Ю. В.* Чистые химические вещества: Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. — М., 1974. — 408 с.
- Ключников, Н. Г.* Неорганический синтез / Н. Г. Ключников. — М., 1983. — 304 с.
- Лернер, И. М.* Указатель препаративных синтезов неорганических, комплексных и элементорганических соединений / И. М. Лернер. — Л., 1986. — 152 с.
- Лукс, Г.* Экспериментальные методы в неорганической химии / Г. Лукс. — М., 1965.
- Методы получения особо чистых неорганических веществ / Б. Д. Стёпин [и др.]. — Л., 1969.
- Новаковский, М. С.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений / М. С. Новаковский. — Харьков, 1972. — 232 с.
- Правдин, П. В.* Лабораторные приборы и оборудование из стекла и фарфора. Справочное издание / П. В. Правдин. — М., 1988. — 336 с.
- Практикум по неорганической химии: учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / В. А. Алешин [и др.] ; под ред. Ю. Д. Третьякова. — М., 2004. — 384 с.
- Практикум по общей и неорганической химии : учеб. пособие для студентов вузов / Л. Ю. Аликберова [и др.]. — М., 2004. — 320 с.
- Рачинский, Ф. Ю.* Техника лабораторных работ / Ф. Ю. Рачинский, М. Ф. Рачинская. — Л., 1982.
- Руководство по неорганическому синтезу / И. Г. Горичев [и др.]. — 3-е изд. — М., 1997. — 320 с.
- Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. — М., 1985–1986. — Т. 1–6.
- Синтезы неорганических соединений / под ред. У. Джолли. — М., 1967. — Т. 1–2.
- Стёпин, Б. Д.* Техника лабораторного эксперимента в химии / Б. Д. Стёпин. — М., 1999. — 600 с.

Фишер, Х. Практикум по общей химии: Вводный курс по экологически безопасной программе с экспериментами по регенерации химических реактивов / Х. Фишер ; пер. с нем. М. Б. Тарабана. — 2-е изд., перераб. — Новосибирск, 1996. — 386 с.

Юнас, Я. Атлас первой медицинской помощи / Я. Юнас. — Кишинев, 1983. — 156 с.

Якимов, М. А. Основы неорганического синтеза / М. А. Якимов. — Л., 1978.

Справочники

Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. — Минск, 2005. — 608 с.

Волков, А. И. Справочник по лабораторной химии / А. И. Волков, И. М. Жарский. — Минск, 2016. — 255 с.

Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ : справочник / Р. А. Лидин [и др.] ; под ред. Р. А. Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М., 2006. — 686 с.

Лидин, Р. А. Справочник по общей и неорганической химии: Химические элементы. Атомы, молекулы, ионы. Простые и сложные вещества. Водные растворы. Физические величины и их единицы / Р. А. Лидин. — 2-е изд., испр. и доп. — М., 2008. — 351 с.

Справочник химика : в 6 т. и дополнительный. — Л., 1965–1968.

Электронные ресурсы

<http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/> — Фонд публикаций по химии МГУ им. М. В. Ломоносова.

<http://www.muctr.edu.ru> — Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.

<http://www.chemistry.narod.ru/> — Мир химии.

<http://www.chemport.ru> — Химия во всех проявлениях.

<http://www.alhimik.ru> — Алхимик.

<http://webelements.narod.ru> — онлайн-справочник химических элементов.

<http://www.astronet.ru:8100/db/msg/1180155> — Популярная библиотека химических элементов.

<http://www.chemexperiment.narod.ru> — Экспериментальная химия.

<http://shnic.narod.ru/> — Опыты по неорганической химии.

<http://teacher.km.ru/chem.phtml> — Обучающие и демонстрационные компьютерные программы по химии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В УЧЕБНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	5
1.1. Общие правила работы в химической лаборатории.....	5
1.2. Правила техники безопасности	6
1.3. Работа с посудой и ее очистка	7
Индивидуальные задания	10
Вопросы для самоконтроля.....	10
Глава 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ.....	11
2.1. Состав раствора и способы его количественного выражения	11
2.2. Общие правила приготовления и хранения растворов	15
2.3. Приготовление неводных растворов	17
2.4. Приготовление растворов заданной молярной концентрации, растворов с заданной массовой долей растворенного вещества	19
2.5. Приготовление насыщенных растворов.....	21
2.6. Проверка состава полученного раствора	22
Индивидуальные задания	24
Вопросы и задания для самоконтроля.....	25
Глава 3. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ	26
3.1. Перекристаллизация	27
Индивидуальные задания	37
Вопросы и задание для самоконтроля	39
3.2. Сублимация (возгонка)	39
Индивидуальные задания	40
Вопросы и задания для самоконтроля.....	41
3.3. Разделение смесей твердых веществ.....	41
Индивидуальные задания	42
Вопросы и задания для самоконтроля.....	44
3.4. Очистка жидкостей	44
Индивидуальные задания	50
Вопросы и задания для самоконтроля.....	51
3.5. Получение и очистка газов.....	51
Индивидуальные задания	56
Вопросы и задания для самоконтроля.....	58
3.6. Опасные в обращении химические вещества	59
3.7. Утилизация и регенерация отходов в учебной химической лаборатории	72

Глава 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	74
4.1. Реакции в водном растворе	74
4.1.1. Общие особенности реакций в водном растворе и факторы, осложняющие их	74
4.1.2. Реакции образования труднорастворимых веществ из растворимых	78
4.1.3. Реакции образования труднорастворимых веществ при гидролизе	80
4.1.4. Реакции образования труднорастворимых гидроксидов.....	82
4.1.5. Реакции образования металлов	83
4.1.6. Реакции образования труднорастворимых соединений при взаимодействии газов с растворами.....	84
4.1.7. Реакции образования легкорастворимых веществ	85
4.1.8. Реакции образования комплексных соединений	86
4.1.9. Реакции образования легкорастворимых веществ с участием солей бария	86
4.1.10. Выделение осадков из водного раствора, их отмывка, сушка	87
4.2. Электрохимические реакции	89
4.3. Ионообменные реакции.....	92
4.4. Реакции в неводных растворах	93
4.5. Реакции в твердой фазе	97
4.6. Реакции с участием газов	99
4.7. Реакции в расплаве	101
4.8. Обоснование методики синтеза.....	102
Глава 5. МЕТОДИКИ СИНТЕЗОВ ДЛЯ ПРАКТИКУМА ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	104
5.1. Соединения <i>p</i> -элементов VII группы	104
Соляная кислота	104
Иодоводородная кислота	105
Хлоро-, бром- и иодоводородная кислоты	108
Гексагидрат хлорида алюминия	108
Дигидрат хлорида меди(II)	109
Тетрагидрат хлорида марганца(II).....	110
Иодиды аммония и калия	111
Иодид висмута	113
Хлорат калия.....	114
Бромат калия	115
Иодноватая кислота	116
Иодат калия	117
Дигидропериодат бария	118
Иодная кислота	119
5.2. Соединения <i>p</i> -элементов VI группы.....	120
Октагидраты пероксидов бария и кальция.....	120
Оксид серы(IV) жидкий	121
Гептагидрат сульфата натрия	122
Декагидрат и гептагидрат сульфата натрия	123
Гептагидрат сульфата железа(II)	124
Гептагидрат сульфата кобальта(II)	125
Гептагидрат сульфата никеля(II).....	126
Пентагидрат сульфата меди(II)	127
Гептагидрат сульфата цинка	129
Пентагидрат тиосульфата натрия	130
5.3. Соединения <i>p</i> -элементов V группы	131
Азотная кислота.....	131

Пентагидрат нитрата висмута(III), тригидрат нитрата меди(II)	132
Тетрагидрат нитрата кальция, нитрат свинца(II)	133
Гексагидрат нитрата никеля(II)	134
Гексагидрат нитрата железа(II)	135
Нитрит натрия	136
Ортофосфорная кислота	136
Октагидрат фосфата железа(II)	137
Дигидрофосфат аммония	139
Хлориды фосфора(III) и (V)	140
Висмутат натрия	141
5.4. Соединения <i>p</i> -элементов IV группы	142
Декагидрат карбоната натрия	142
Карбонат кобальта(II)	142
Гидрокарбонат калия	143
Гидроксокарбонат меди(II)	144
Пероксодикарбонат калия	145
Гидроксид олова(II)	145
Хлорид олова(IV)	146
Гексагидрокссаннат(IV) натрия	147
Гексахлоростаннаты(IV) аммония и калия	148
Ортоплюмбат кальция	149
5.5. Соединения <i>p</i> -элементов III группы	150
Тетрагидрат пероксодобората натрия	150
Гидроксид алюминия	150
5.6. Соединения <i>s</i> -элементов	151
Гидроксид натрия	151
Гидроксид калия (натрия)	152
5.7. Соединения <i>d</i> -элементов	152
Металлы	152
Метаванадат(V) аммония	155
Двойной сульфат калия-хрома(III)	155
Хромат натрия	156
Дихромат аммония	157
Кремниевольфрамовая кислота	158
Оксид марганца(IV)	159
Оксалат марганца(II)	160
Декагидрат манганата(V) калия	161
Манганат(VI) калия	162
Смешанный оксид железа(II, III)	162
Хлорид железа(III)	163
Двойной сульфат аммония-железа(III)	164
Тригидрат триоксалоферрата(III) калия	165
Хлорид гексамминкобальта(III)	166
Гексанитрокобальтат(III) натрия	167
Феррит кобальта(II)	168
Получение коллоидного раствора феррита кобальта в органическом растворителе (магнитной жидкости)	168
Гидроксид никеля(III)	169
Хлорид никеля(II)	169
Пероксид меди(II)	171
Роданид меди(I)	171

Гексагидроксокупрат(II) бария	172
Тетрагидроксоцинкат натрия	173
5.8. Синтезы с использованием электрического тока	173
Оксид свинца(IV)	173
Оксид марганца(IV)	174
Оксид меди(I)	175
Роданид меди(I)	175
5.9. Синтезы по полумикрометоду	176
Иодид свинца(II), сульфиды свинца и кадмия(II)	177
Карбонаты цинка и марганца(II)	177
Кремний	178
Хромат свинца(II)	178
Гексацианоферрат(II) гексамминникеля(II)	178
Нитрат-гексацианоферрат(III) свинца(II)	179
Хлорид гексаамминникеля(II)	179
Моногидрат сульфата тетраамминмеди(II)	180
Глава 6. МЕТОДИКИ СИНТЕЗОВ ДЛЯ ПРАКТИКУМА	
«НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»	181
6.1. Соединения <i>p</i> -элементов	182
Бромиды натрия и калия	182
Иодиды натрия и калия	182
Хлориды натрия и калия	183
Дисульфит (метабисульфит) натрия	183
Декагидрат сульфата натрия	184
Гептагидрат сульфита натрия	184
Пентагидрат тиосульфата натрия	184
Сера осажденная	185
Хлорид аммония	185
Дигидрофосфат калия	186
Дигидрат дигидрофосфата натрия	186
Оксогидроксонитрат висмута(III)	187
Оксогидроксалицилат висмута(III)	188
Оксогидроксоцитрат висмута(III)	189
Оксокарбонат висмута(III)	189
Активированный уголь	190
Гидрокарбонат натрия	190
Борная кислота	191
Декагидрат тетрабората натрия	192
Гидроксид алюминия	192
Фосфат алюминия	193
Додекагидрат двойного сульфата калия алюминия	194
Гексагидрат хлорида алюминия	195
6.2. Соединения <i>s</i> -элементов	195
Бензоат натрия	195
Салицилат натрия	196
Дигидрат цитрата натрия	196
Тригидрат ацетата натрия	197
Ацетат калия	198
Карбонат лития	199
Гептагидрат сульфата магния	199
Гексагидрат хлорида магния	200

Гидроксокарбонат магния	201
Гидроксид магния	202
Оксид магния	202
Пероксид магния	203
Дигидрат лактата магния	204
Тетрагидрат ацетата магния	204
Гексагидрат хлорида кальция	205
Карбонат кальция	206
Гидроксопатит кальция	206
Пентагидрат лактата кальция	207
Сульфат бария	208
6.3. Соединения <i>d</i> -элементов	208
Оксид железа(III)	208
Тригидрат лактата железа(II)	209
Гептагидрат сульфата железа(II)	210
Дигидрат пентацианонитрозоферрата(III) натрия	210
Дисеквигидрат цитрата меди(II)	211
Моногидрат ацетата меди(II)	212
Пентагидрат сульфата меди(II)	213
Оксид цинка	213
Дигидрат ацетата цинка	214
Гептагидрат сульфата цинка	215
ПРИЛОЖЕНИЯ	216
1. Современная периодическая система элементов Д. И. Менделеева	216
2. Массовые доли кислот и соответствующие им значения плотности растворов	218
3. Таблица растворимости веществ в воде при 20 °С	219
4. Качественные реакции для определения катионов	220
5. Качественные реакции для определения анионов	220
6. Константы диссоциации кислот	221
7. Константы диссоциации оснований	221
8. Произведения растворимости веществ	222
9. Константы нестойкости комплексных ионов	223
10. Тривиальные названия некоторых неорганических веществ, реактивов и минералов	224
11. Методические рекомендации по выполнению зачетного синтеза и курсовой работы	226
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	229

Учебное издание

Свиридов Дмитрий Вадимович
Василевская Елена Ивановна
Логинова Наталья Васильевна и др.

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*
Художник обложки *Т. Ю. Таран*
Технический редактор *Л. В. Жаборовская*
Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*
Корректор *Л. С. Мануленко*

Подписано в печать 28.09.2018. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 19,03. Уч.-изд. л. 27,3. Тираж 300 экз. Заказ 538.

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.