



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ П.П. СЕМЕНОВА-ТЯН-ШАНСКОГО

Г.Ю. АНДРЕЕВА, В.М. ШАБАРШИН, Е.М. КРАСНИКОВА

# НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

*Учебное пособие*

Издание 2-е, дополненное



Липецк  
2021

Министерство просвещения Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Липецкий государственный педагогический университет  
имени П.П. Семенова-Тян-Шанского»  
Институт естественных, математических и технических наук  
Кафедра географии, биологии и химии

**Г.Ю. АНДРЕЕВА, В.М. ШАБАРШИН, Е.М. КРАСНИКОВА**

## **НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**

Учебное пособие  
Издание 2-е, дополненное

Липецк  
2021

УДК 546  
ББК 24.1  
А 655

Рекомендовано к печати кафедрой  
географии, биологии и химии  
ЛГПУ имени П.П. Семенова-Тян-Шанского.  
Протокол № 2 от 23 сентября 2021 г..

**Андреева, Г.Ю. Неорганический синтез: учебное пособие / Г.Ю. Андреева, В.М. Шабаршин, Е.М. Красникова. – Изд. 2-е, доп. – Липецк: ЛГПУ имени П.П. Семенова-Тян-Шанского, 2021. – 159 с.**

ISBN 978-5-907461-15-4

В учебном пособии представлены лабораторные работы по синтезу неорганических соединений. В основу их организации положены типы реакций, на базе которых протекают синтезы неорганических веществ. В соответствии с этим принципом содержание пособия объединено в девять модулей. Для лабораторных работ подобраны синтезы, которые достаточно легко выполнимы при дефиците реактивов и за отведенное на синтез учебное время. Эти синтезы также можно использовать на факультативных занятиях по химии для получения недостающих на уроках реактивов.

Практикум по неорганическому синтезу имеет большое значение. В ходе лабораторных работ по синтезу формируются практические навыки работ с химическим оборудованием, посудой, реактивами, происходит знакомство с путями синтеза различных классов неорганических веществ. Также закрепляются и систематизируются знания, полученные при изучении неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии, приобретаются навыки исследовательской работы.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по химическим специальностям.

УДК 546  
ББК 24.1  
А 655

Рецензенты:

**Е.Н. Калмыкова**, доктор химических наук, заведующий кафедрой химии  
ФГБОУ ВО «ЛГТУ»

**Е.В. Ласкателев**, кандидат химических наук, доцент кафедры географии,  
биологии и химии ФГБОУ ВО «ЛГПУ имени Семенова-Тян-Шанского»

ISBN 978-5-907461-15-4

© ФГБОУ ВО «Липецкий государственный  
педагогический университет имени  
П.П. Семенова-Тян-Шанского», 2021  
© Г.Ю. Андреева, 2021  
© В.М. Шабаршин, 2021  
© Е.М. Красникова, 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
Модуль НС-1. Техника безопасности. Правила работы и оборудование для неорганического синтеза .....	7
Модуль НС-2. Закономерности неорганического синтеза.....	15
Модуль НС-3. Методы очистки веществ в неорганическом синтезе....	27
Лабораторная работа «Очистка неорганических соединений методом перекристаллизации».....	33
Модуль НС-4 Реакции ионного обмена в неорганическом синтезе .....	42
Лабораторная работа «Получение красок. Реакции ионного обмена с образованием малорастворимых соединений».....	51
Лабораторная работа «Синтез растворимых соединений».....	61
Модуль НС-5. Реакции присоединения (комплексобразования) в неорганическом синтезе.....	70
Лабораторная работа «Синтез комплексных соединений»... ..	74
Модуль НС-6. Окислительно-восстановительные реакции .....	80
Лабораторная работа «Окислительно-восстановительный синтез»....	86
Модуль НС-7. Синтез с участием твердой фазы.....	89
Лабораторная работа «Металлотермические способы получения металлов, сплавов и некоторых неметаллов».....	104
Модуль НС-8 Современные направления неорганического синтеза ....	106
Модуль НС-9 Зачетные синтезы. Варианты зачетных синтезов.....	115
Библиографический список.....	120
Приложение 1. Пример оформления зачетной работы по неорганическому синтезу .....	125
Приложение 2. План-карта системной характеристики сложного вещества.....	131
Приложение 3. Модульная план-карта характеристики оксокислоты молекулярного состава .....	136
Приложение 4. План характеристики соли с ионом молекулярного состава (на примере оксосоли).....	140
Приложение 5. Пример системной характеристики оксосоли (сульфата алюминия).....	144
Приложение 6. Структурно-логическая схема (СЛС) «План характеристики азотной кислоты».....	149
Приложение 7. Учебно-модульная карта (маршрут) «Азотная кислота».....	150
Приложение 8. Техника безопасности в химической лаборатории-2 (Химики шутят).....	157

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Синтез неорганических веществ имеет большое значение. Для современной неорганической химии характерно: получение сложных веществ из менее сложных или простых, очистка полученных веществ, синтез комплексных соединений и т.д. В неорганическом синтезе применяются почти все элементы периодической системы элементов и различные классы неорганических соединений: от простейших до комплексных и высокомолекулярных. Уровень развития техники требует создания материалов, обладающих определенными свойствами.

Студенты, изучающие данную дисциплину, должны быть хорошо знакомы с современными направлениями развития неорганического синтеза, его теоретическими основами. Синтез новых неорганических веществ непосредственно связан с новыми теоретическими направлениями неорганической химии. Первоочередное значение имеют вопросы определения строения веществ, изучения кристаллического и молекулярного строения веществ современными экспериментальными методами (рентгеноскопией, спектроскопией, масс-спектрометрией, газовой хроматографией и др.), кинетики химических реакций. Значительное место в науке занимают проблемы создания материалов с магнитными, электрическими, сверхтепловыми и другими свойствами: супермагнитов, сверхпроводников, сверхдиэлектриков, полупроводников, материалов, устойчивых при очень низких (космических) температурах и, напротив, материалов с высокой температурной стойкостью и низкой теплопроводностью, материалов для квантовых генераторов светового излучения, материалов с запоминанием структуры, наноматериалов, композитных материалов.

Все чаще производству требуются не просто вещества, а сверхчистые вещества и изотопно-чистые вещества. Например, в основе синтеза материалов для электроники лежит получение сверхчистых материалов с точной дозировкой электроактивных примесей и введением их в непосредственно намеченные места кристаллической решетки. Сверхчистые вещества необходимы и для атомной промышленности и других областей науки и техники.

Практикум по неорганическому синтезу имеет большое значение. В ходе лабораторных работ по синтезу формируются практические навыки работ с химическим оборудованием, посудой, реактивами, происходит знакомство с путями синтеза различных классов неорганических веществ. Также закрепляются и систематизируются знания, полученные при изучении неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии, приобретаются навыки исследовательской работы.

В учебном пособии представлены лабораторные работы по синтезу неорганических соединений. В основу их организации положены типы реакций, на базе которых протекают синтезы неорганических веществ. В соответствии с этим принципом содержание пособия объединено в девять модулей: НС-1 «Техника неорганического синтеза», НС-2 «Закономерности неорганического

синтеза», НС-3 «Методы очистки веществ в неорганическом синтезе», НС-4 «Обменные реакции в растворах электролитов в неорганическом синтезе», НС-5 «Реакции присоединения (комплексобразования) в неорганическом синтезе», НС-6 «Реакции окисления-восстановления в неорганическом синтезе», НС-7 «Реакции с участием твердой фазы в неорганическом синтезе», НС-8 «Современные направления неорганического синтеза», НС-9 «Зачетные синтезы». Для лабораторных работ подобраны синтезы, которые достаточно легко выполнимы при нынешнем дефиците реактивов и за отведенное на синтез учебное время. Эти синтезы также можно использовать на факультативных и кружковых занятиях по химии для получения недостающих на уроках реактивов.

В некоторых модулях, теория которых в ходе изучения предшествующих учебных дисциплин изучалась неглубоко, как, например, в модуле НС-7 «Реакции с участием твердой фазы в неорганическом синтезе», приведены теоретические основы синтеза. Углубить их можно на основе литературы, список которой приведен в конце пособия. Если же синтезы опираются на теоретический материал, изученный ранее в курсах неорганической, аналитической и физической химии, таких разделов в модуле нет. Студенты должны самостоятельно изучить и систематизировать теоретические основы модуля, используя рекомендованную литературу.

В ходе выполнения лабораторных работ студент должен не только овладеть навыками экспериментальной работы, но и углубить свои знания по неорганической химии. Причем, большую часть лабораторной работы студент выполняет самостоятельно. Поэтому к выполнению каждой лабораторной работы, объединяющей группу синтезов одного типа, студенты допускаются только после сдачи коллоквиума или выполнения соответствующей контрольной работы. Кроме того, готовясь к лабораторной работе, студент должен сдать допуск к выполнению конкретного синтеза, включающего вопросы по технике выполнения синтеза; технике безопасности при его проведении; приемам обезвреживания и переработки отходов синтеза. Также он должен описать строение синтезируемого вещества на атомном, молекулярном (ионном) уровнях и уровне конденсированной фазы (собственно вещества в понимании синтетиков), составить системную характеристику физических и химических свойств вещества, проанализировать другие возможные способы его получения. Все необходимые для проведения расчетов и синтеза справочные данные студент должен заранее найти в справочной литературе, имеющейся в библиотеке.

Перечни вопросов для коллоквиумов, типовых вопросов и задач для самопроверки степени готовности к работе приведены в начале каждого модуля, вопросы для допуска – в конце описания синтеза.

Таким образом, порядок подготовки к лабораторной работе таков:

– изучение содержания модуля, рассмотрение химизма, лежащего в основе синтеза;

- изучение перечня задач, определяющих рамки теоретического содержания модуля;
- изучение типовых вопросов и задач для самопроверки, на основе которых формируются задания контрольных работ;
- знакомство с вопросами для допуска к синтезу, подготовка ответов на них;
- подготовка описания синтезируемого вещества, его физических свойств, проведение сравнительного анализа вариантов синтеза.

В процессе выполнения синтеза студент должен продемонстрировать преподавателю промежуточные и итоговые результаты выполненной им работы, с помощью аналитических методов доказать факт синтеза заданного вещества, определить выход вещества, перевести в безопасное состояние перед сливом или уничтожить остатки реагентов. По результатам выполнения синтеза студент пишет отчет и защищает его перед преподавателем. После этого работа засчитывается.

После выполнения ряда обязательных работ студент проводит в течение двух недель зачетную синтетическую работу и защищает её. Подготовка к зачетному синтезу включает аналитический обзор литературы, выбор метода синтеза, уточнение методики, подбор реактивов и оборудования. С методиками учебных, не очень сложных синтезов можно познакомиться в пособиях И.Г. Горичева и др. [36], Н.Г. Ключникова [17], Е.В. Лесновой [23]. Препаративный синтез достаточно больших количеств чистых неорганических веществ в научных целях подробно описан в монографии Ю.В. Карякина и И.И. Ангелова [15]. Поистине энциклопедическое значение имеет шеститомное издание группы зарубежных авторов, в котором описано большое количество оригинальных синтезов неорганических веществ [33, 34, 35, 37, 38, 45]. Так как зачетная работа занимает достаточно большое время, целесообразно начать ее заранее, сразу с момента получения задания на её выполнение. Примерные планы характеристики вещества и оформления результатов зачетной работы приведены в приложении.

Условием получения зачета является:

- выполнение всех лабораторных работ;
- сдача всех коллоквиумов или контрольных работ на положительные оценки;
- выполнение зачетного синтеза.

Авторы выражают благодарность за помощь в подготовке модуля 8 студентке 2-го курса направления «Медицинская химия»

**Бирюковой Людмиле Вадимовне**

## Модуль НС-1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. ПРАВИЛА РАБОТЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

### 1.1. Обязательные требования к технике безопасности и основные правила при работе в химической лаборатории

1. При проведении работы в лаборатории **нельзя** оставаться одному.
2. Соблюдение чистоты и порядка на рабочих местах и в лаборатории является обязательным условием безопасной работы. Перед началом работы продумайте мероприятия по технике безопасности. Уберите лишние реактивы с рабочего места или из-под тяги, проверьте водород на чистоту.
3. Все работы проводите в рабочем халате. Наденьте, если необходимо, средства защиты, например, алюминийтермические реакции проводите **только** в очках или маске.
4. **Не** начинайте синтеза без уточнения и проверки наличия необходимого оборудования.
5. Точно соблюдайте порядок и последовательность операций, указанных в методическом руководстве. Все отступления от методики синтеза обязательно согласуйте с преподавателем.
6. **Не** уносите на рабочее место реактивы общего пользования. **Не** используйте реактивы с просроченным сроком годности или без этикеток. **Не** высыпайте и не выливайте обратно в банку излишек реактива. Его помещают в специальные склянки-сборники или банки для отходов.
7. Сухие реактивы берите стеклянным, фарфоровым или металлическим (никелевым, хромоникелевым) сухим и чистым шпателем. После употребления шпатели промойте, ополосните дистиллированной водой и просушите.
8. Для каждого реактива должна быть своя пипетка или стакан. На стакане карандашом-стеклографом сделайте надпись с указанием содержимого стакана. Используя реактивы, каждый раз сверяйте их название с этикеткой на склянке. При переносе стакана с горячей жидкостью держите его двумя руками, подложив под дно сухую тряпку.
9. Растворы всех веществ, тем более едких или ядовитых, **нельзя** засасывать в пипетку ртом. Пользуйтесь **только** грушей.
10. Концентрированные кислоты при разбавлении приливайте, энергично помешивая, к воде, а не наоборот. Твердую щелочь перед растворением дробите в очках, завернув щелочь в тряпку.
11. **Не** наклоняйтесь близко к сосуду, чтобы понюхать выделяющиеся газы, а также при наливании реактивов.
12. **Не** ешьте и не пейте из лабораторной посуды.
13. Очень ядовиты соли стронция, бария, свинца, мышьяка, хрома, кобальта, меди, кадмия, ртути. Чрезвычайно токсичны соединения бериллия и таллия, цианиды ( $\text{CN}^-$ ); газообразные дициан  $(\text{CN})_2$ , угарный газ  $\text{CO}$ ,



арсин  $\text{AsH}_3$  и стибин  $\text{SbH}_3$ , оксиды азота, пары азотной, фтороводородной, соляной кислот. Особую опасность представляют газы без запаха ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , пары ртути), или газы, которые при длительном воздействии или в больших концентрациях “отбивают” обоняние ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ). Водород, получаемый действием кислоты на цинк технической чистоты, может содержать примесь высокотоксичного арсина. Опасность ядовитых, достаточно летучих веществ повышается при нагревании, например,  $\text{PbO}$ . При отравлении  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  и другими веществами **немедленно выведите** пострадавшего на свежий воздух и **срочно вызовите врача**.

14. Сильные ожоги вызывают концентрированные минеральные кислоты (фтороводородная, серная, азотная и фосфорная), жидкий бром, концентрированный пероксид водорода. При попадании в глаза кислот или щелочей, пероксида, глаза промойте большим количеством воды, а затем слабым (2 %) раствором гидрокарбоната натрия (в случае кислоты) или борной кислоты (в случае щелочи). Пострадавший при попадании реактивов в глаза испытывает сильную боль и, как правило, не может сам их промыть. **Не** теряя времени, немедленно окажите ему помощь. В случае серной и азотной кислоты, щелочей счет времени идет на секунды.
15. Все работы, сопровождающиеся выделением ядовитых, дурно пахнущих газов, проводите под тягой, в вытяжном шкафу. Работы, связанные с образованием значительных объемов вредных для здоровья газов, проводите в противогазе с соответствующим типом поглотительной коробки. Дверцу вытяжного шкафа при работе с газами поднимайте только на 1/5-1/4 высоты ее подъема. После завершения работы ее необходимо плотно закрыть.
16. Работать с открытой ртутью необходимо особенно тщательно, так как можно получить хроническое отравление парами ртути. Чтобы ртуть не растеклась, приборы, в которых она используется, ставьте в плоские поддоны. Разлившуюся ртуть соберите или, если сбор невозможен, обезвредьте. Для сбора ртути используйте пластинки из оцинкованного железа или кисточки из тонкой медной проволоки, к которым ртуть прилипает. Для обезвреживания место разлива ртути обработайте раствором хлорида железа (III), или порошком серы, или кислым раствором перманганата калия. Ртуть также можно обезвредить, переведя ее порошком цинка в амальгаму.
17. Пролитые соли ртути, свинца, других переходных металлов тщательно уберите, а поверхность стола несколько раз протрите мокрой тряпкой.
18. Работа в вакууме требует также осторожности. Перед вакуумированием эксикаторы, колбы Бунзена следует обернуть полотенцем, а лучше проволоочной сеткой. Если в эксикаторе в качестве осушителя используется серная кислота, то в него в качестве наполнителя добавляют стеклянные шарики, обломки стекла, кольца Рашига. Высота слоя наполнителя должна быть больше уровня серной кислоты.

19. Не забывайте, что все смеси сильных окислителей (нитратов, хлоратов, перхлоратов, перманганатов, оксида хрома (VI), дихроматов, оксалатов серебра, ртути (II)) с легко воспламеняемыми или органическими веществами, даже с пылью, являются взрывоопасными. Иногда при длительном хранении остатков синтеза в них могут образоваться взрывоопасные вещества. Например, при хранении раствора тетраамминмеди (II) может выпасть осадок взрывчатого нитрида серебра. Чрезвычайно опасно попадание концентрированной серной кислоты на кристаллический перманганат калия<sup>1</sup>.
20. Смеси всех горючих газов (водорода, сероводорода, углеводородов) с воздухом или кислородом взрывоопасны. Перед зажиганием таких газов, получаемых в аппаратах Киппа и других газогенераторах, необходимо постоянно проверять газ на отсутствие кислорода пробой на гремучую смесь. Известны случаи взрыва аппаратов Киппа, снаряженных для получения водорода даже при отсутствии “подсоса” воздуха. Это случается, если, опасаясь нарушения правил работы, водород для проверки на чистоту не собирают предварительно в пробирку, а непосредственно поджигают тлеющей лучинкой водород, выходящий из газоотводной трубки аппарата Киппа. Так как газоотводная трубка аппарата Киппа слишком широка, пламя проскакивает по трубке в сферический резервуар аппарата и происходит взрыв. Чтобы этого не произошло в том случае, если кто-то нарушил правила техники безопасности и попробовал чистоту водорода непосредственно на выходе из аппарата, введите в газоотводную трубку аппарата Киппа пламегаситель (пучок тонкой медной проволоки).
21. Колбы Бунзена для фильтрования под вакуумом выдерживают остаточное давление не ниже 10 мм рт. ст. ( $\geq 1,33$  кПа), поэтому во избежание несчастных случаев при фильтровании под вакуумом их всегда оборачивают металлической сеткой или плотной тряпкой.
22. Вставляя стеклянные трубки в пробки, или натягивая резиновые шланги на стеклянные трубки, защищайте руку, обернув ее полотенцем. Стекло предварительно целесообразно смочить глицерином или водой для уменьшения коэффициента трения. Пробирки с отбитыми краями надо выбрасывать. Концы стеклянных палочек и трубочек должны быть оплавлены или отшлифованы. При попадании стекла в руку и сильном кровотечении необходимо наложить жгут выше раны и отвести пострадавшего в поликлинику к хирургу. Не забывайте, что под жгут необходимо положить кусок мягкой ткани.
23. Для тушения пожаров в лаборатории используйте порошковый огнетушитель, асбестовое одеяло, песок. Если загорелась одежда, используйте для ее тушения шерстяное одеяло, любую тряпку, книгу, любой предмет, который может перекрыть доступ воздуха к горящему

---

<sup>1</sup> Ситуация возможна, если, получая хлор действием соляной кислоты на кристаллический перманганат калия, перепутали соляную и серную кислоты.

участку ткани. В ряде случаев пламя можно сбить с одежды водой. Ни в коем случае нельзя бежать. Если загорятся электрические провода, тушить пожар можно только после отключения электрического тока общим рубильником.

24. При поражении электрическим током, в первую очередь, обесточьте лабораторию, или же прервите контакт пораженного человека с проводом, находящимся под напряжением, используя токонепроводящие материалы (палку, сухую тряпку, кусок резины и т.д.). Если пострадавший дышит, дайте ему 20 капель кардиамина. Если дыхания нет, начинайте делать искусственное дыхание и вызовите скорую помощь.
25. Использованное оборудование, посуду сразу после окончания работы почистите или вымойте и поставьте на место.
26. Все электроприборы, спиртовки и газовые горелки должны быть выключены.
27. Остатки огнеопасных веществ (щелочные и щелочноземельные металлы, красный и белый фосфор, горючие легковоспламеняющиеся жидкости) нельзя выливать в раковину или выбрасывать в мусорное ведро. Их или предварительно обезвредьте, или соберите в емкости для отходов, снабженные соответствующими этикетками. Отработанные загрязненные растворы кислот и щелочей слейте в специальные емкости. Отходы щелочных металлов уничтожьте, растворяя их в этаноле. Запрещается накапливать остатки щелочных металлов.

## **1.2. Посуда и оборудование**

В лабораторной практике используют различные виды лабораторного стекла. В зависимости от химической и термической стойкости стекло разделяют на шесть групп: три группы химически стойкого стекла ХС1, ХС2 и ХС3 и три группы термически стойкого стекла ТХС1, ТХС2 и ТС. По внешнему виду отличить их друг от друга довольно сложно. В ряде случаев можно заметить, что изделия из термостойкого стекла менее прозрачны и нередко имеют более толстые стенки, чем изделия из химического стекла. Зато эти два вида стекла легко отличить друг от друга, если по стеклянным изделиям постучать стеклянной палочкой. При ударе о химическое стекло раздается звонкий протяжный чистый звук. Звук при ударе о термостойкое стекло – глухой и короткий. Из химически стойкого стекла делают пробирки, все виды мерной посуды – мерные колбы, бюретки, цилиндры, мензурки, промывные склянки, капельные и делительные воронки, колбы Бунзена и т.д. Из термостойкого стекла выдувают круглодонные и плоскодонные колбы, колбы Вюрца, химические стаканы и другие изделия. Напомним, что нагревать что-либо в мерных цилиндрах или мензурках нельзя. При нагревании они лопнут из-за неравномерного расширения, так как у этих изделий дно более толстое, чем стенки.

Для проведения опытов при более высоких температурах (до 1500 °С) используют посуду из кварцевого стекла. Она дороже, чем посуда из обычных видов стекла, поэтому её используют лишь в специальных случаях.

Со многими видами стеклянной посуды вы уже познакомились в ходе изучения других химических дисциплин. При прохождении лабораторного практикума по неорганическому синтезу вы можете столкнуться с такими новыми для вас или уже забытыми видами посуды, как:

**Реторты** – для получения веществ, разъедающих корковые и резиновые пробки и трубки, таких как азотная кислота.

**Капельные воронки** – для введения реактивов постепенно, небольшими порциями.

**Делительные воронки** – для разделения несмешивающихся жидкостей.

**Кристаллизаторы** – для получения кристаллов из концентрированных растворов при их охлаждении.

**Эксикаторы** – приборы для высушивания и хранения гигроскопических веществ, высушивания термически неустойчивых веществ. Нижнюю часть осушителя заполняет поглотитель – силикагель, концентрированная серная кислота,  $P_2O_5$ , безводный  $CaCl_2$  и др. Над поглотителем на фарфоровом вкладыше с отверстиями размещают бюксы с высушиваемыми веществами. Выпускают эксикаторы без крана (обычные) и с краном (вакуум-эксикаторы).

**Хлоркальциевые трубки** – для предохранения различных веществ и растворов от попадания в них примесей из воздуха. В трубку неплотно вставляют комочек стеклоткани, на высоту 4-5 см насыпают гранулированный поглотитель, и далее снова стеклоткань, которая не дает поглотителю высыпаться.

**Колбы** – круглодонные, плоскодонные, конические, грушевидные, остродонные, с двумя или тремя горловинами, со шлифами и без них. С формой и типоразмерами колб можно ознакомиться в монографии П.В. Правдина [30]. Из них следует отметить колбы Бунзена для фильтрования суспензий при пониженном давлении. Согласно ГОСТу их называют колбы с тубусом.

**Склянки для промывания, очистки и высушивания газов.** В лаборатории чаще всего встречаются склянки с внутренней перегородкой (склянки Тищенко для жидких и твердых веществ) и склянки Вульфа.

**Холодильники прямые** – используются для охлаждения и конденсации паров, образующихся при нагревании (чаще используются в органическом синтезе).

**Обратные холодильники** служат для предотвращения испарения веществ, которое возможно при нагревании реакционной смеси.

**Аппараты Киппа** – для получения небольших количеств газа непосредственно в лаборатории. Чаще всего в них получают оксид углерода (IV)  $CO_2$ , сероводород  $H_2S$  и водород  $H_2$ . Аппарат состоит из реактора, внутри которого имеется вкладыш с отверстиями. В верхний тубус реактора через пробку вставлена отводная трубка с краном, нижний тубус снабжен стеклянной пробкой, закрепленной с помощью пружины и скобы. В горловину реактора

вставлена воронка. Для подготовки аппарата к работе вынимают пробку из тубуса, через него вводят твердое вещество для получения газа (например, мрамор). После этого пробку с отводной трубкой снова вставляют в тубус. Затем через воронку наливают раствор (например, раствор соляной кислоты, разбавленный в соотношении 1:3), так, чтобы реактор заполнился наполовину. При этом кран на отводной трубке должен быть закрыт. Образующийся газ пропускают через отводную трубку в течение 7-10 минут для вытеснения воздуха и перекрывают кран. Выделяющийся газ вытесняет кислоту в воронку, и реакция прекращается. Прибор готов к работе.

Обратим внимание на некоторые важные детали работы с аппаратом:

1. Необходимо плотно набивать отводную трубку тонкой медной проволокой до крана и после крана. Проволока не мешает выделяться водороду, но исключит попадание пламени в реактор (см. правила техники безопасности).
2. Также нужно обернуть реактор железной сеткой.
3. Чтобы снизить расход кислоты, целесообразно уменьшить объем холостого пространства реактора. Для этого нижнюю часть реактора почти до вкладыша следует заполнить насадкой из нейтрального материала. В качестве насадки можно использовать обломки стеклянных трубок и фарфоровой посуды, куски стекла.
4. Перед загрузкой кусков твердого вещества в реактор следует промыть их водой от пыли. Иначе кислота смоет пыль в нижнюю часть реактора, и реакция будет идти с выделением газа через воронку вплоть до израсходования пыли.

**Стеклянные водоструйные насосы** служат для создания вакуума при различных лабораторных операциях: перегонке, возгонке, высушивании, ускоренном фильтровании, перекачивании жидкостей и т.д. Они работают от водопроводной системы. Основным элементом является сопло. Вода, проходя с большой скоростью через сопло, создает разрежение, воздух увлекается в направлении течения струи и выводится наружу. Чем ниже температура воды, тем более высокого вакуума можно достичь с помощью водоструйного насоса. Для создания вакуума используют и механические вакуумные насосы. В больших научных лабораториях может быть смонтирована общая разводка лабораторной сети трубопроводов с пониженным давлением.

**Промывалки** – служат для промывки кристаллов и удаления с их поверхности маточного раствора. Часто используют промывалки, сделанные из пластмассовых емкостей из-под бытовых жидкостей.

Из более сложных стеклянных приборов следует отметить аппараты для бидистилляции воды и ротационные испарители [31]. В обычных дистилляторах нельзя получить очень чистую дистиллированную воду. В частности, с их помощью нельзя полностью избавиться от хлорид-ионов. Поэтому, например, растворы нитрата серебра необходимо готовить на бидистилляте, в противном случае, они получаются мутными от примеси хлорида серебра. Ротационные испарители предназначены для

концентрирования растворов в вакууме при мягких условиях (относительно низких температурах, низких давлениях), упаривания растворов термонеустойчивых веществ, получения чистых растворителей, дегазации масел и смол, высушивания сыпучих веществ и других работ. Принцип работы испарителей основан на упаривании растворов в пленках. Благодаря вращению колбы испарителя на ее внутренней поверхности образуется пленка раствора, что значительно увеличивает площадь испарения и облегчает процесс парообразования.

**Посуда из кварцевого стекла.** Из кварцевого стекла делают тигли, стаканы, колбы, трубки и другие изделия. Как и все стеклянные изделия, посуда из кварца очень хрупка, а ремонтировать ее из-за высокой тугоплавкости стекла трудно.

**Фарфоровая посуда.** Из фарфоровой посуды помимо уже встречавшихся ранее фарфоровых стаканов, чашек, тиглей и ступок с пестиком в неорганическом синтезе часто пользуются фарфоровыми воронками Бюхнера. Их используют при фильтровании под вакуумом в комплекте с колбой Бунзена. Будьте осторожны при фильтровании под вакуумом. Конструкция из колбы Бунзена с воронкой Бюхнера, соединенная с вакуумным насосом, весьма неустойчива. Поэтому вплоть до окончания фильтрования придерживайте ее рукой до тех пор, пока отсасывание жидкости не закончится и вы не отсоедините воронку от колбы.

**Посуда из стеклоуглерода.** Для прокаливания в качестве химически инертной термостойкой посуды используют чашки и тигли из стеклоуглерода. Они намного дешевле посуды из платины при почти такой же термической и химической стойкости. Однако изделия из стеклоуглерода хрупки, а высокую термостойкость проявляют лишь в нейтральной газовой среде. При прокаливании на воздухе они обгорают.

### 1.3. Нагревательные приборы

**Спиртовые горелки (спиртовки).** Спиртовки дают не очень горячее пламя (250–350 °С). По окончании работы спиртовку закрывают колпачком, чтобы потушить пламя. Затем колпачок снимают и, выждав, пока спиртовка охладится, вновь закрывают им спиртовку. Если колпачок сразу оставить на спиртовке, он может треснуть.

**Газовые горелки.** Наиболее часто применяют газовые горелки Бунзена и Теклю. Если в лаборатории подведен газ, то с ними вы уже неоднократно встречались на младших курсах. В неорганическом синтезе иногда требуется более высокая температура, чем та, которую дают спиртовки или газовые горелки. Например, требуется запаять ампулу с продуктом. В этом случае пользуются паяльными горелками.

**Бани.** Для продолжительного нагревания в пределах 100–300 °С используют бани: водяную, песочную, масляную, парафиновую и др. Баня представляет собой металлический сосуд, закрытый несколькими концентрическими кольцами различного диаметра, вставленными одно в

другое. Баню заполняют на 2/3 объема теплоносителем и нагревают на открытом огне или с помощью электроплитки. Песок для песчаной бани предварительно прокаливают.

**Сушильные шкафы.** Для сушки посуды, исходных реактивов и продуктов используют сушильные электрические шкафы. Температуру в них можно регулировать с помощью реостатов грубой и тонкой регулировки вплоть до 300–350 °С. Не забывайте, что в сушильные шкафы нельзя класть бумагу, например, сушить продукт на бумажном листе; помещать в чашку с высушиваемым веществом лист бумаги с указанием фамилии студента и названием вещества, так как бумага обуглится. Также туда нельзя класть резиновые шланги, корковые и резиновые пробки и изделия из пластмассы. Так, например, типичной ошибкой студентов является попытка высушить мерный цилиндр, не сняв пластмассовой подставки. В результате подставка превращается в бесформенный ком.

**Электрические плитки.** В химических лабораториях допускается использовать электрические плитки только с закрытой спиралью. Они имеют поверх спирали металлическую или талько-шамотную пластинку.

**Колбонагреватели.** В ходе неорганического синтеза часто приходится выпаривать вещество в круглодонной фарфоровой чашке. В этом случае целесообразно использовать колбонагреватели. Они выше обычных электроплиток и имеют конусообразное углубление. Нагревательная спираль расположена по конусу керамики и утоплена в нее.

**Муфельные печи.** Для получения температуры 500–950 °С используют муфельные печи. Температура муфельной печи регулируется с помощью реостата, но процесс нагревания до требуемой температуры протекает весьма медленно. Предварительно муфельную печь калибруют с помощью термопары и веществ с известными температурами плавления. При работе с муфельной печью следует помнить несколько правил:

1. Включайте печь за 3–4 часа до работы с ней. Например, включите печь на первой паре занятий, если хотите работать с ней на 3–4 паре.

2. Прокаливайте только предварительно хорошо высушенные реактивы. В противном случае чашка с прокаливаемым веществом треснет, вещество высыплется или выльется в расплавленном состоянии на поверхность печи, и печь будет безнадежно испорчена.

3. Никогда не прокаливайте вещества в ступках. Ступка также лопнет при прокаливании. Далее – смотри правило 2.

4. Если вы получаете стекла, оставьте тигель в выключенной печи вплоть до ее охлаждения. Это позволит снять внутренние напряжения в стеклах, исключит возможность их «взрыва» и ранения экспериментатора.

5. Если вы проводите разложение веществ с выделением летучих компонентов, приоткройте дверцу печи, дайте возможность газам улетучиться из рабочего пространства печи.

6. После работы не забудьте выключить печь.

**Трубчатые печи.** Трубчатые печи используют при проведении высокотемпературных гетерогенных синтезов, например галогенировании простых веществ, восстановлении оксидов водородом и т.д. Чаще всего используют трубчатые разъемные и неразъемные печи СУОЛ под трубки диаметром 15 или 25 мм. Техника работы с ними описана в пособии Н.Г. Ключникова [17].

Техника лабораторной работы, в том числе мытье и сушка посуды, измерение температуры, взвешивание, измельчение и смешивание, приготовление растворов, фильтрование, выпаривание и упаривание, кристаллизация, высушивание и другие методы работы в лаборатории подробнейшим образом описаны в пособии П.И. Воскресенского [7].

Техника и общие закономерности методики сложного неорганического синтеза при проведении научно-исследовательских работ описана в монографии М. Баудлера и др [33. С. 9-125]. Там же дана обширная библиография оригинальных статей.

## **МОДУЛЬ НС-2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Известны различные методы неорганического синтеза. С исторической точки зрения раньше всего были освоены синтезы на основе реакций ионного обмена в растворах, прежде всего водных. К настоящему времени широко развит неорганический синтез в среде неводных растворителей, в том числе сжиженных газов, прямой синтез безводных галогенидов из простых веществ, твердофазный синтез, синтез на границе раздела «газ-жидкость», «газ-твердое вещество» и т.д., электрохимический синтез. При постановке неорганического синтеза обычно преследуются следующие цели:

- 1) наработка вещества по известной методике для его дальнейшего использования – препаративный синтез, промышленный синтез;
- 2) синтез новых, неизвестных ранее веществ;
- 3) синтез неорганических материалов с заданной структурой: наноматериалы, тонкие пленки, ультрамикродисперсные порошки, волокна, монокристаллы, аморфные стекла, коллоидные растворы и т.д.;
- 4) получение композитных материалов на неорганической основе.

В учебном практикуме возможно достижение лишь первой цели – препаративный синтез по известной методике.

### **2.1. Особенности синтеза безводных галогенидов**

Особенности синтеза безводных галогенидов следующие:

- 1) использование проточных трубчатых реакторов из кварца или нержавеющей стали;
- 2) использование лодочек для исходного вещества, если оно плавится в условиях синтеза;

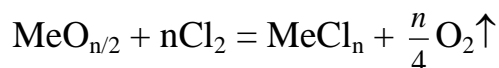


- 3) часто наблюдаемая автотермичность (самонагревание) процесса галогенирования, ведущая к необходимости внешнего нагревания только на начальном этапе реакции;
- 4) возможность конденсации летучих, легкоплавких продуктов на более холодных стенках прибора ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ );
- 5) замедление скорости реакции галогенирования жидкими или твердыми продуктами, покрывающими поверхность исходного реагента;
- 6) высокие требования к чистоте исходного галогена (очистка его от паров воды, примеси кислорода и т.д.) и необходимость отсутствия оксидных, не способных галогенироваться пленок на поверхности реагента;
- 7) использование шлифов для соединения частей прибора или полимерных, а не резиновых трубок минимальной длины;
- 8) применение холодильников для конденсации летучих продуктов;
- 9) повышенные требования к технике безопасности (наличие хорошей вытяжки или оконечного поглотителя – склянка с битым стеклом, смоченным щелочью);
- 10) повышенные требования к технике безопасности и материалам установок при проведении реакций фторирования: использование стальных (X18H10T) или медных трубок и реакторов; отсутствие даже следов обычных смазок, применение в качестве смазок перфторированных углеводородов, тщательная проверка установки на герметичность.

Если в качестве галогенирующего агента используется не галоген, а сухой галогеноводород, то:

- процесс протекает, как правило, спокойнее, чем с галогеном;
- галогенид всегда получается в более низкой степени окисления;
- используются более высокие температуры.

Синтез безводных галогенидов возможен не только из металлов, но и их оксидов. В основе синтеза лежит тот факт, что при стандартных условиях фториды и хлориды и даже отчасти бромиды элементов устойчивее, чем соответствующие оксиды, то есть термодинамика галогенирования оксидов достаточно выгодна. Процессы синтеза галогенидов из оксидов равновесны. Для гетерогенной реакции хлорирования оксида



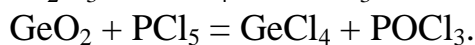
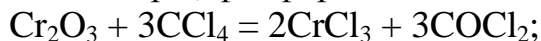
равновесие определяется лишь соотношением концентраций (парциальных давлений) хлора и кислорода:

$$K_p = \frac{[\text{O}_2]^{\frac{n}{4}}}{[\text{Cl}_2]^n}. \quad 2-1$$

В соответствии с принципом Ле Шателье, вводя избыток хлора и связывая кислород в продуктах (например, добавкой угля превращая его в  $\text{CO}$ ), равновесие реакции можно сместить в сторону образования галогенида. При

бромировании оксидов равновесие реакции смещено в сторону образования оксида, поэтому добавка угля для связывания кислорода обязательна.

Иногда в качестве галогенирующего агента используют тетрахлорид углерода  $\text{CCl}_4$ , галогениды серы, фосфора:



Для учебных синтезов получение галогенидов галогенированием оксидов в присутствии угля, так же как и использование в качестве галогенирующего агента тетрахлорида углерода, вряд ли подходит, так как одним из вторичных продуктов является чрезвычайно опасный фосген.

Особенности синтеза бромидов и йодидов следующие:

- 1) бром при стандартных условиях жидкий, а йод – твердый, поэтому реакции металла с этими галогенами, протекающие с образованием нелетучих галогенидов, можно проводить, не используя проточных установок, в ампулах;
- 2) летучие бромиды и йодиды получают аналогично хлоридам в проточных установках, но пары брома или йода подводят к веществу-реагенту газом-носителем ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ); при этом предъявляются высокие требования к чистоте газа носителя, отсутствию в нем примесей кислорода и воды;
- 3) так как энтальпии реакций бромирования менее отрицательны, чем в случае реакций фторирования и хлорирования, запаянную ампулу с реагентами или трубку проточной установки нагревают в течение всего процесса синтеза, постепенно поднимая температуру со 100 до 300 °С.

Более подробно синтез безводных неорганических галогенидов описан в пособии Н.Г. Ключникова [17. С. 23-37].

### Вопросы и упражнения для самопроверки

1. Почему при хлорировании металлов нагревание требуется только на начальном этапе синтеза, а при йодировании реакционную смесь, как правило, постоянно нагревают?
2. Что такое фосген, каково его действие на организм человека?
3. Составьте уравнение хлорирования оксида кремния (IV) действием  $\text{CCl}_4$ . Рассчитайте энергию Гиббса реакции в стандартных условиях. На основе полученного значения рассчитайте константу равновесия реакции. Оцените возможность смещения равновесия реакции.
4. Какие химические процессы могут протекать при бромировании оксида алюминия в присутствии угля? Нарисуйте схему установки бромирования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в потоке с подачей брома потоком инертного газа.

### 2.2. Закономерности синтеза на основе реакций в водных растворах

Реакции ионного обмена, окисления-восстановления в водных растворах представляют особый интерес для учебного практикума. Причины этого – универсальность и дешевизна растворителя, высокие скорости протекания

реакций и, следовательно, относительно малое время синтеза, возможность использования освоенных методик синтеза непосредственно в профессиональной деятельности учителя химии. Энергии активации многих реакций, протекающих в водной среде, таких как реакции ионного обмена, комплексообразования, близки к нулю. Поэтому скорости таких реакций слабо зависят от температуры, а сами реакции быстро протекают уже при стандартных условиях. Напротив, изменение температуры значительно сказывается на скоростях реакций окисления-восстановления и даже может полностью менять их направление. Также нагревание сильно влияет на скорость химических процессов с участием малорастворимых веществ.

Реакции синтеза в водной среде могут осложняться процессами гидролиза, образования аквакомплексов, окисления и восстановления водой, коллоидообразования. В водных растворах из-за гидролиза вместо средних солей, например карбонатов, могут образовываться основные соли и даже малорастворимые гидроксиды металлов. В них соли нередко образуют кристаллогидраты, поэтому синтез многих безводных солей, таких как хлорид и сульфат железа (III), хлорид кальция и др., невозможны.

Свойства хлорида алюминия, полученного в водном растворе, и хлорида алюминия, полученного хлорированием алюминия, – это практически свойства двух различных веществ. Вода способна окислять растворенные в ней вещества и сама окисляется под действием других растворенных в ней веществ.

В нейтральной среде вода способна окислять растворенные в ней вещества с  $E_{\text{Ox/Red}} < -0,41 \text{ В}^1$  и сама окисляется веществами с  $E_{\text{Ox/Red}} > 0,82 \text{ В}$ . К первым относятся, например, соли титана (II) и хрома (II). Ко вторым – перманганат калия ( $E^\circ(\text{MnO}_4^-)/(\text{Mn}^{2+}) = 1,53 \text{ В}$ ) и сульфат кобальта (III) ( $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,84 \text{ В}$ ). Вместе с тем, следует отметить, что ярко выраженная термодинамическая возможность окисления воды перманганатом еще не означает ее быстрого практического окисления. Кинетическая заторможенность процесса, связанная с высокой симметричностью перманганат-аниона, приводит к весьма медленному окислению воды перманганатом. Так как процесс окисления воды ускоряется на свету, раствор перманганата, который планируется использовать в синтетических целях, следует не только готовить незадолго до синтеза, но и хранить в темноте.

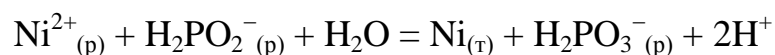
Протеканию многих реакций, проводимых в водной среде, мешает контакт с атмосферным воздухом. Как реагенты, так и продукты синтеза могут окисляться кислородом воздуха (особенно при подщелачивании раствора).

Многие реакции в водных растворах протекают количественно только при точном соблюдении стехиометрических соотношений количества реагентов. Избыток любого реагента может привести как к комплексообразованию, так и к образованию коллоидных растворов.

---

<sup>1</sup>  $E_{\text{Ox/Red}}$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал окислительно-восстановительной пары (редокс потенциал), ОХ – окисленная форма, Red – восстановленная форма.

Много факторов приходится учитывать синтетикам при проведении реакций восстановления металлов из растворов. Термодинамическая возможность получения металла определяется редокспотенциалом восстановителя. Восстановитель должен иметь более электроотрицательное значение потенциала, чем система  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  и в то же время не окисляться водой ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ). Кроме того, разность редокспотенциалов окислителя (ионной формы металла) и восстановителя должна быть достаточно большой (реально более 0,4 В). С другой стороны, в ходе процесса восстановления изменение концентраций и, особенно, pH может привести к изменению редокспотенциала по сравнению со стандартным значением, изменению окисленной формы нахождения металла в растворе (в щелочной среде катионная форма металла может смениться анионной – гидроксокомплексами). Кроме того, термодинамически возможная реакция может быть кинетически затруднена и заторможена. Обычно легко восстанавливаются малоактивные металлы – ртуть, серебро, медь. Для восстановления из раствора более активных металлов требуется использовать уже более сильные восстановители и проводить реакции в особых условиях. Например, реакция восстановления катионов никеля фосфорноватистой кислотой



протекает при стандартной температуре в присутствии частиц палладия в качестве катализатора и в щелочной среде. Щелочная среда подавляет окисление образующихся микрочастиц никеля катионами водорода.

Восстанавливаемые металлы обычно образуют тонкодисперсные порошки или губчатую массу. При обеспечении медленной скорости восстановления металла и наличии токопроводящей подложки металл можно получить в виде тонкой, плотной пленки. Иногда восстановленный металл оказывается настолько мелкодисперсен, что начинает проявлять пирофорные свойства<sup>1</sup>.

### Вопросы и упражнения для самопроверки

1. Какие продукты будут образовываться при сливании растворов хлорида цинка и карбоната натрия?
2. Чем отличаются хлорид алюминий, полученный в процессе взаимодействия гидроксида алюминия с раствором соляной кислоты, последующим упариванием раствора и кристаллизацией соли, и хлорид алюминия, полученный при окислении алюминия сухим хлором?
3. Известно, что окислительно-восстановительный потенциал кислорода уменьшается по мере изменения среды от кислотной до щелочной. Если в кислой среде потенциал восстановления кислорода  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$ , в нейтральной среде  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,823 \text{ В}$ , то в щелочной среде  $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$ . Почему же тогда соли железа (II) сравнительно устойчивы в кислом растворе, а после подщелачивания окисление их кислородом воздуха идет практически мгновенно?

---

<sup>1</sup> Пирофорность – способность порошка самовоспламеняться при контакте с воздухом.

4. Соль  $\text{HgI}_2$  – малорастворима. Почему же при проведении реакции  $\text{Hg}^{2+}_{(p)} + 2\Gamma_{(p)} = \text{HgI}_{2(t)}$  в случае избытка йодида калия от стехиометрического количества осадок йодида ртути (II) не образуется?
5. Известно, что гидроксиды железа (III) и хрома (III) очень малорастворимы, следовательно, реакции их осаждения действием на соответствующие соли стехиометрическим количеством щелочи практически необратимы и протекают количественно. Почему же тогда расчеты выхода соответствующих оксидов  $\text{Э}_2\text{O}_3$ , выполненные после осаждения таких гидроксидов, фильтрования осадков, их высушивания и прокаливании, показывают, что выход оксидов далеко не количественный?
6. Известно, что такие меры, как уменьшение концентрации реагентов в растворе, повышение температуры раствора и добавление к нему электролита – уменьшают устойчивость коллоидных систем и повышают выход продукта синтеза в растворах электролитов. Объясните, за счет чего, на основании каких механизмов это осуществляется?

### 2.3. Закономерности образования малорастворимых веществ

Преимуществами обменных реакций данного типа являются:

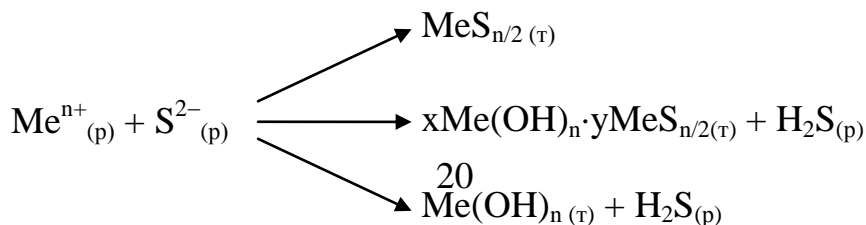
- малые величины энергий активации и, следовательно, высокие скорости реакций;
- малое влияние на скорость реакций температуры;
- малая зависимость от концентраций реагентов и порядка их смешения.

Осложняющие факторы:

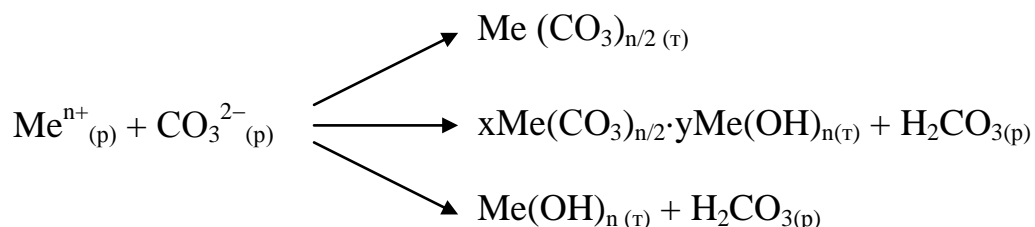
- возможность гидролиза исходных реагентов в процессе сливания реагентов и образование продуктов, отличных от ожидаемых;
- значительное влияние на состав продуктов соотношения реагентов: избыток осадителя может приводить к уменьшению массы малорастворимого продукта или даже образованию нового, хорошо растворимого вещества.

В ряде случаев традиционный способ подавления гидролиза – подкисление или подщелачивание раствора не дает результатов. Так, например, для предотвращения гидролиза солей железа (III) раствор соли железа следует готовить не на дистиллированной, а на подкисленной воде.

Еще сильнее влияет на результаты синтеза в водном растворе совместный гидролиз по катиону и аниону. Например, при смешении раствора соли металла и растворимого сульфида ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) продуктами реакции могут быть не только малорастворимый сульфид металла, но и основной сульфид металла и даже его гидроксид:



При попытке осаждения карбоната металла продуктами могут стать и карбонат и гидрокарбонат и гидроксид металла:



В тех случаях, когда возможен совместный гидролиз, природа осадителя, концентрация растворов реагентов, порядок их сливания и температура особенно важны.

Если продуктом синтеза является малорастворимый гидроксид металла, то он обычно осаждается в аморфной форме, вследствие чего его трудно отфильтровать от маточного раствора. Стандартным синтетическим приемом в таком случае является длительное выдерживание осадка при  $\text{pH} > 7$ . Осадок при таких условиях становится более плотным, менее дисперсным и легко фильтруется. Вместе с тем, такой прием обеспечивает перевод аморфных гидроксидов многовалентных металлов в кристаллические оксидгидроксиды. Например, аморфные осадки гидроксидов железа, хрома, алюминия  $\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  превращаются в кристаллические ЭО(ОН).

### Вопросы и упражнения для самопроверки

1. Почему при проведении реакций осаждения йодида или оксалата серебра избыток осадителя приводит к обратному эффекту – растворению осадка? Какие реакции протекают при стехиометрическом соотношении реагентов и какие – в избытке осадителя (йодида калия, щавелевой кислоты)? Что лучше использовать для осаждения оксалата серебра – щавелевую кислоту или ее растворимые соли, например, оксалат натрия? Составьте уравнения соответствующих реакций.
2. Почему для осаждения сульфата бария в качестве осадителя нельзя использовать концентрированную серную кислоту?
3. Почему в случае гидролиза большую помеху для синтетиков, как правило, составляет гидролиз по катиону, чем гидролиз по аниону?
4. Как связана способность вещества гидролизаться с величиной его произведения растворимости?
5. Почему растворы солей железа (III), подвергающиеся гидролизу, готовят в следующем порядке: сначала подкисляют воду, а затем растворяют в ней соль? Почему нельзя растворить соль, а затем уже подавлять ее гидролиз подкислением раствора?

6. Почему при получении карбоната цинка в качестве осадителя берут раствор не карбоната, а гидрокарбоната натрия, используют достаточно концентрированные и охлажденные растворы реагентов, а раствор гидрокарбоната натрия предварительно насыщают углекислым газом? Объясните, на чем основан каждый синтетический прием в данном случае?
7. Почему аммиак, будучи весьма удобным реагентом-осадителем при синтезе малорастворимых гидроксидов железа, не пригоден для получения гидроксидов магния и меди (II)?

#### 2.4. Синтез в неводных растворителях

Из неводных растворителей в неорганическом синтезе применяют спирты, ацетон, эфиры, углеводороды, тетрахлорид и дисульфид углерода, жидкие  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др. В учебном синтезе их использование ограничено высокой токсичностью многих из них. Кроме того, при синтезе на основе таких растворителей необходимо поддерживать достаточно низкую температуру. Так, например, рабочий диапазон температур жидкого состояния ряда неорганических растворителей составляет:

$\text{NH}_3$	$\text{HF}$	$\text{SO}_2$	$\text{HCN}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$-78 \div -33^\circ\text{C}$	$-83 \div -20^\circ\text{C}$	$-72 \div -10^\circ\text{C}$	$-14 \div 26^\circ\text{C}$	$10 \div 300^\circ\text{C}$

Вместе с тем при проведении препаративного синтеза в научных целях и даже в промышленности неводные растворители применяются весьма широко.

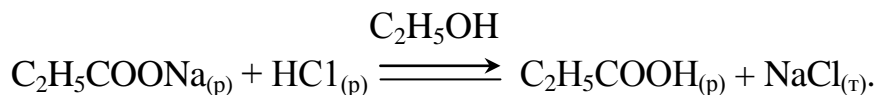
Неводные растворители условно можно разделить на несколько групп.

1. Неполлярные и слабополлярные жидкости, способные лишь к слабой сольватации растворенных веществ (жидкие углеводороды, тетрахлорид углерода), в которых хорошо растворяются неполярные вещества.
2. Растворители, сильно сольватирующие растворенные в них вещества и образующие с ними комплексы ( $\text{SO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  – диметилформамид или ДМФА).
3. Ионизирующие растворители ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCN}$  и др). Способность к ионизации и сольватации растворенного вещества – связанные друг с другом свойства. Чем полярнее растворитель, тем, как правило, больше его ионизирующая способность и эффективнее процесс сольволиза.

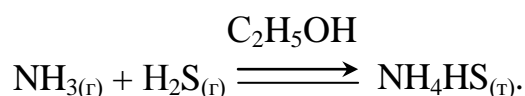
Их используют при получении безводных соединений, легко гидролизующихся солей и других веществ, соединений, легко окисляющихся водой или дисмутирующих в воде. Так как многие из неводных растворителей характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью, растворы на их основе проводят электрический ток. Это позволяет проводить в неводных растворах электрохимические реакции.

В неводных растворах возможно протекание таких же реакций, как и в воде: сольволиза, обмена, окисления-восстановления. Причем в неводных

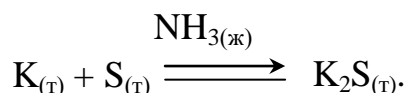
растворителях многие вещества растворяются иначе, чем в воде. В ряде случаев это позволяет сместить химическое равновесие в выгодном направлении. Например, в водном растворе из-за того, что все продукты остаются в зоне реакции, реакция между ацетатом натрия и соляной кислотой до конца не проходит. Напротив, в спиртовом растворе за счет низкой растворимости NaCl эта реакция проходит практически необратимо, то есть количественно:



В спиртовой среде легко получается гидросульфид аммония, который в водной среде сильно гидролизован:

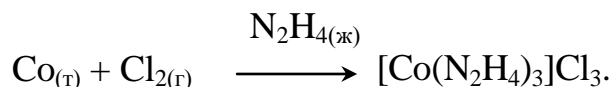
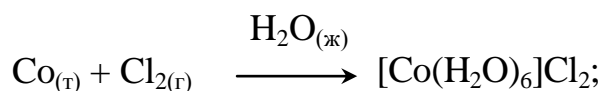


В среде жидкого аммиака калий спокойно реагирует с серой, образуя сульфид калия:



В водной среде эту реакцию провести не удастся из-за реакции калия с водой. Попытка получить сульфид калия простым сплавлением калия с серой весьма небезопасна и может привести к трагедии.

Как и молекулы воды, молекулы неводных растворителей способны входить во внутреннюю сферу комплексов в роли лигандов. Принципиальных различий между реакцией образования хлорида гексааквакобальта (III) и хлорида тригидразинкобальта (III) нет:



Смена растворителя может изменить кислотно-основные свойства вещества. Если растворителем служит хлорная кислота, то серная и азотная кислоты проявляют основные свойства. Наоборот, в растворе серной кислоты основные свойства проявляют уже азотная и фосфорная кислоты. Это дает возможность получить в неводном растворителе вещества, которые водой разлагаются полностью, вследствие чего в водной среде их нельзя получить (например, гидросульфат и перхлорат нитрония –  $\text{NO}_2\text{HSO}_4$  и  $\text{NO}_2\text{ClO}_4$ ).



В водных растворах невозможно получить амиды щелочных и щелочноземельных металлов – металлы окисляются водой. Напротив, в жидком аммиаке образование амидов протекает легко.

В водных растворах невозможно получить многие безводные соли, например нитраты многовалентных металлов. Попытка обезводить нитраты нагреванием ведет к их разложению. Окисление металлов жидким гидразином – основной путь получения безводных нитратов:



Использование неводных растворителей позволяет получить обычно кристаллические вещества в коллоидном состоянии.

### Вопросы и упражнения для самопроверки

1. Составьте уравнения самоионизации жидкого аммиака, фтороводорода, серной и азотной кислот.
2. Составьте уравнение реакции обмена между нитратом цинка и амидом калия, протекающей в среде жидкого аммиака. Назовите образующиеся продукты.
3. Составьте уравнение диссоциации ортофосфорной кислоты в среде серной кислоты.
4. Почему для получения безводных нитратов многих металлов используют не азотную кислоту, а гидразин?
5. Какие свойства, основные или кислотные, проявляет  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в безводной хлорной кислоте?
6. Аммиак в диапазоне температур  $-78 \div -33$  °C находится в жидком состоянии. Предложите варианты конструкции лабораторной установки для синтеза амида кальция  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  по реакции кальция с жидким аммиаком. Что экономичнее и удобнее: повышать давление в установке или использовать охлаждение? Какие охладители или охлаждающие смеси можно использовать для сжижения аммиака?<sup>1</sup>

### 2.5. Реакции с участием твердой фазы

Помимо ранее рассмотренных реакций в растворах, ведущих к образованию твердого вещества (сложное малорастворимое вещество или металл), можно выделить реакции взаимодействия:

- твердого и растворенного вещества;
- твердого и газообразного;
- нескольких твердых веществ;

а также реакции разложения (термолиза) твердых веществ.

Во многих случаях ведущими особенностями таких реакций являются:

- использование высокодисперсных реагентов;
- лимитирование процесса синтеза скоростями подвода реагентов и отвода продуктов;

---

<sup>1</sup> О работе в условиях низких температур, охлаждающих веществах и их смесях можно прочитать в монографии М. Баудлера и др. [4. С. 64-68].

- в случае образования твердых продуктов значительная зависимость скорости реакции от структуры и плотности продукта;
- сложность разделения твердых продуктов, если их больше одного и, тем более, они получились в стеклообразной форме;
- возможность загрязнения продуктов веществом реактора, если синтез достаточно высокотемпературный.

В учебных целях термическое разложение используется чаще для получения полупродуктов для последующего синтеза, например, оксидов из гидроксидов и оксидгидроксидов, солей (карбонатов и нитратов) и т.д. В научной и промышленной практике термолиз также используют для направленного синтеза веществ с различной степенью дисперсности и кристалличности. Например, регулируя скорость потока взвеси твердого вещества в газе-носителе через высокотемпературную зону проточной установки для термолиза, можно получать частицы продуктов с заданной степенью дисперсности. Малое время контакта продуктов разложения препятствует их последующей агрегации и объединению в более крупные конгломераты.

### **Вопросы и упражнения для самопроверки**

1. Каковы особенности реакций синтеза с участием веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях: а) твердого и твердого; б) твердого и газообразного; в) твердого и жидкого?
2. От каких факторов в значительной степени зависит скорость реакций синтеза с участием твердых веществ?
3. Как уменьшить влияние низкой скорости диффузии через слой твердого продукта на общую скорость синтеза и выход продуктов?
4. Какие условия необходимо соблюдать для получения твердофазным синтезом: а) монокристаллического; б) мелкодисперсного; в) аморфного вещества?

### **2.6. Реакции с участием газов**

С практической точки зрения, при разработке методики синтеза реакции с участием газов удобнее всего классифицировать на гомогенные и гетерогенные. Кроме того, среди них целесообразно выделить реакции цепные и нецепные.

Общие закономерности проведения таких реакций таковы:

- как правило, высокие энергии активации и, соответственно, высокие температуры и (или) давления, используемые при синтезах. Для таких синтезов нередко требуются специальные установки синтеза, позволяющие работать при достаточно жестких условиях. В учебном практикуме это не всегда осуществимо;
- высокие требования к герметичности реакторов (для исключения утечек используют особые методики типа намыливания всего реактора и продувки его под давлением выше атмосферного инертным газом); для

обеспечения очень высокой степени герметичности для определения утечек используют специальные приборы;

- использование посуды со шлифами, смазанными по специальной методике вакуумными смазками на основе нелетучих, высоковязких, химически инертных к реагентам и продуктам веществ;
- специальные требования к материалам, из которых должны быть изготовлены установки синтеза; газообразные реагенты не должны реагировать с материалом стенок аппаратуры для синтеза<sup>1</sup>;
- специфические требования предъявляются к смазочным материалам: смазка не должна реагировать с реагентами и продуктами (известны случаи взрыва реакторов, причиной которых было использование обычных типов смазок для синтезов на основе фтора);
- предварительная продувка реактора инертным газом;
- исключение возможности загрязнения веществом стенок реактора и продуктов его окисления (восстановления) в случае высокотемпературных реакций и необходимости получить высокочистые вещества;
- использование специальной аппаратуры для дозирования реагентов (поплавковых и других расходомеров, мановакууметров для измерения как пониженного, так и повышенного давления, игольчатых вентилей, обеспечивающих тонкую регулировку скорости подачи газообразных реагентов);
- применение разнообразных систем очистки продуктов реакции от пылевидных частиц, воды и т.д.;
- использование газовых редукторов, устройств, обеспечивающих снижение высокого давления, при котором находится товарный газ-реагент ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$  и т.д.) до безопасных низких величин;
- обеспечение безопасности сотрудников:
  - постоянные проверки герметичности реактора;
  - проверка степени чистоты реагентов;
  - улавливание ядовитых реагентов и продуктов, прошедших проточный реактор, в баллоны-ловушки или их поглощение при прохождении через ловушки с жидкими или твердыми гранулированными поглотителями;
  - при проведении низкотемпературных реакций с использованием охлаждающих смесей применение балластных емкостей на выходе из проточного реактора, позволяющих снизить скачки давления за счет колебания температуры и предотвратить подсос воздуха в объем реактора;
- высокие требования к герметичности.

---

<sup>1</sup> Например, для синтеза фторидов аппараты делают из нержавеющей стали Х18Н10Т или меди. Фтор образует на стенках реактора защитную пленку фторидов.

### **Вопросы и упражнения для самопроверки**

1. Студенты зарядили аппарат Киппа для получения углекислого газа, засыпали мрамор, залили соляную кислоту и начали проводить синтез с участием  $\text{CO}_2$ . Несмотря на тщательность выполнения всех операций, выделение газа из аппарата Киппа поначалу шло достаточно интенсивно, но через несколько минут практически прекратилось. Объясните причину наблюдаемого явления.
2. Как увеличить скорость реакции между двумя твердыми веществами, например, нитратом свинца и йодидом калия?
3. Почему оксидная пленка на поверхности цинка защищает его от окисления, а наличие оксидной пленки на поверхности кальция не препятствует дальнейшему окислению металла?
4. Как увеличить скорость реакции раствора вещества с твердым веществом, если продукт реакции твердый, плотный, оседает на поверхности твердого реагента, за счет чего реакция, практически, прекращается?
5. Как увеличение степени дисперсности металла влияет на защитные свойства оксидных пленок, покрывающих его?
6. В каких целях используют неводные растворители?
7. Приведите уравнение реакции получения безводного нитрата марганца (II).
8. Изобразите проект установки для получения безводного фторида марганца (IV). Объясните, какие материалы и приборы вы используете для изготовления установки синтеза, как вы будете обеспечивать герметичность реактора, дозировку и расход фтора, чистоту продуктов, безопасность лиц, работающих на установке?

## **Модуль НС-3. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

### **Теоретический минимум**

Очистку вещества от примесей производят различными методами. Выбор этих методов определяется свойствами веществ и областью их применения.

Наиболее распространенными методами очистки для твердых веществ являются перекристаллизация и возгонка (сублимация), для жидкостей – фильтрование и перегонка (дистилляция), для газов – поглощение примесей различными веществами. Тонкую очистку металлов производят возгонкой, в ходе транспортных реакций, диффузионно-транспортным методом очистки, кристаллизацией из расплавов [17. С. 52-56]. Для очистки растворов солей применяют обработку растворов порошкообразными металлами, сульфидами и гидроксидами [там же. С. 56-58]. Известны и другие способы очистки: жидкостная хроматография и др. Например, из-за близости атомных масс традиционными способами очень трудно отделить соединения, содержащие высокоактивный изотоп урана  $^{235}\text{U}$  от таких же соединений, содержащих менее

пригодный для большинства действующих реакторов активный изотоп  $^{238}\text{U}$ . Одинаковые по составу и строению вещества, содержащие разные изотопы, имеют близкие значения констант скоростей химических реакций, коэффициентов экстракции, адсорбции и т.д., незначительно отличаются коэффициентами диффузии, что позволяет разделять газообразные  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$  центрифугированием. За один проход через центрифугу степень обогащения смеси веществом  $^{235}\text{UF}_6$  невелика. Это приводит к необходимости организовать циклический процесс. В то же время спектры поглощения  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$  чрезвычайно сильно отличаются друг от друга. Волны с частотой излучения, резонансной для связи  $^{235}\text{U}-\text{F}_6$ , будут интенсивно поглощаться  $^{235}\text{UF}_6$ , тогда как  $^{238}\text{UF}_6$  будет для такого излучения совершенно прозрачен. Подобрав частоту лазерного излучения, можно селективно возбудить  $^{235}\text{UF}_6$ , сделав его «горячим», тогда как другие компоненты смеси будут холодными, то есть нереакционноспособными. Если добавить в систему какой-либо быстро реагирующий восстановитель, то можно добиться того, что  $^{235}\text{UF}_6$  с ним прореагирует, а  $^{238}\text{UF}_6$  останется. За один проход через реактор-облучатель обеспечивается высокий выход разделения  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ .

Перекристаллизация состоит в растворении кристаллического вещества соответствующим растворителем с последующим выделением кристаллов этого же вещества из раствора. Для неорганических веществ растворителем чаще всего является вода. Метод перекристаллизации основан на том, что растворимость веществ изменяется с температурой. Если растворимость веществ значительно изменяется с понижением температуры ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), то перекристаллизация производится охлаждением горячих концентрированных растворов.

Существует несколько видов перекристаллизаций: политермическая и изотермическая перекристаллизация с введением в концентрированный раствор других веществ.

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

Если растворимость вещества с повышением температуры меняется незначительно, (например: при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  в 100 г воды растворяется 35,7 г  $\text{NaCl}$ , а при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  – 39,8 г), то этот метод не рекомендуется применять.

Изотермическая кристаллизация заключается в том, что вещества кристаллизуются при неизменной температуре. Между жидкой фазой и газообразной устанавливается равновесие при данной температуре. Если уменьшить концентрацию паров над раствором, то растворитель будет испаряться, при этом концентрация раствора увеличивается, и растворенное вещество кристаллизуется. Такого вида кристаллизация может происходить под вакуумом, в эксикаторах над водоотнимающими веществами или просто при естественном медленном испарении растворителя.

Некоторые соли кристаллизуются из концентрированных растворов при введении веществ, которые снижают их растворимость. Этот процесс называется высаливанием.

Выделение растворенного вещества при добавлении третьего вещества применяется обычно в тех случаях, когда растворимость вещества мало зависит от температуры (например,  $\text{NaCl}$ ) или когда вещество очень хорошо растворимо. Высаливают также те вещества, которые хотят получить в чистом виде. Например, при добавлении спирта к концентрированному раствору сульфата железа (II) на холоде получается обильный осадок чистого  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Эта операция позволяет также очистить сульфат железа (II) от сульфата железа (III), так как спирт растворяет  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и не растворяет  $\text{FeSO}_4$ .

$\text{NaCl}$  осаждается почти нацело из концентрированного раствора при пропускании хлороводорода или при добавлении небольшого количества концентрированной соляной кислоты (х.ч.). Соляная кислота не растворяет хлорид натрия. В то же время она растворяет другие соли, например,  $\text{MgCl}_2$ . Таким способом, например, очищают хлорид натрия.

Если перед началом кристаллизации раствор мутный, то его предварительно фильтруют. При фильтровании часто пользуются воронкой с подогревом (воронка горячего фильтрования). После кристаллизации и фильтрования остается насыщенный при данной температуре раствор, который называют *фильтрат* или *маточный раствор*. Из этого раствора можно выделить еще некоторое количество кристаллов при дальнейшем понижении температуры или при упаривании раствора. При этом образуются кристаллы менее чистые, чем в первой фракции. Для получения более чистых кристаллов необходимо повторить перекристаллизацию вещества. Если в растворе находится не одно, а несколько различных веществ, то они могут быть разделены дробной кристаллизацией. Дробная кристаллизация основана на разной растворимости солей. При некоторой температуре раствор будет насыщен в отношении одного и ненасыщен в отношении другого вещества. При охлаждении выпадает в осадок первое вещество, второе остается в растворе.

Примером может служить смесь солей  $\text{KClO}_3$  и  $\text{KCl}$ . Хлорат калия плохо растворим в холодной воде, поэтому при охлаждении раствора  $\text{KClO}_3$  кристаллизуется, а основная масса  $\text{KCl}$  остается в растворе.

При очистке веществ используется следующая посуда: стеклянные стаканы на 250-300 мл, фарфоровые чашки, воронки, воронка для горячего фильтрования с газовым или электрическим обогревом, воронка Бюхнера, водоструйный насос, стеклянные палочки, термометр, ареометр, фильтровальная бумага.

Исходное вещество взвешивают и, определив по табличным данным растворимость, подсчитывают примерное количество воды, необходимое для его растворения, с таким расчетом, чтобы потеря соли была наименьшей. Вещество помещают в стакан или колбу и приливают воду, нагретую до определенной температуры. Можно также к веществу прилить немного воды, нагреть смесь до нужной температуры и добавлять небольшими порциями воду

до полного растворения вещества. При наличии мути в растворе его фильтруют с использованием воронки для горячего фильтрования. Затем насыщенный раствор охлаждают до выпадения мелкокристаллического осадка. Выделяющиеся кристаллы содержат меньше примесей, чем исходные, так как при охлаждении маточный раствор бывает насыщенным относительно основного вещества и ненасыщенным по отношению к примесям.

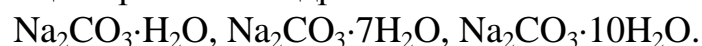
При медленном понижении температуры образуются крупные кристаллы. Рост их сопровождается “захватом” незначительных количеств маточного раствора, содержащего примеси других веществ. При быстром охлаждении получают мелкие кристаллы, почти свободные от примесей.

Кристаллы отмывают, отсасывают, высушивают в сушильном шкафу, в эксикаторе или при комнатной температуре, в зависимости от свойств вещества.

При перекристаллизации могут быть потери, так как часть вещества остается в маточном растворе (чем ниже температура кристаллизации, тем меньше вещества остается в растворе). Часть вещества остается на бумаге при фильтровании или при высушивании. Количество потерь в процентном отношении тем больше, чем меньше взято препарата.

Полученное чистое вещество взвешивают, рассчитывают теоретический выход продукта и практический выход (в процентах к теоретическому).

Если вещество содержит кристаллизационную воду, необходимо выяснить температуру растворения вещества в кристаллизационной воде, прочность кристаллогидратов (возможность выветривания на воздухе, потери кристаллизационной воды при нагревании вещества). Например, карбонат натрия дает следующие кристаллогидраты:



Если выпарить раствор соды кипячением до выпадения кристаллов и охладить, то выпадет главным образом одноводный кристаллогидрат, который существует в пределах 10-32 °С. Выше этой температуры одноводный кристаллогидрат переходит в безводную соль, ниже 32 °С может существовать и семиводный кристаллогидрат. Для получения семиводного кристаллогидрата выпаривание (или удаление воды в эксикаторе) нужно проводить при температуре ниже 32 °С.

Для понижения растворимости веществ в воде применяют разные методы, самым простым из них является метод осаждения спиртами.

Растворимость неорганических веществ довольно сильно уменьшается с увеличением относительной молекулярной массы спирта. Из спиртов для осаждения менее всего пригоден метанол, так как многие неорганические вещества, особенно галогениды, довольно хорошо в нем растворяются. Более пригоден для этих целей этанол. Иногда для этой цели применяют смесь спирта и эфира, взятых в соотношении 2:1. Наилучшими осадительными свойствами обладают пропанол и изопропанол.

Для осаждения (высаливания) солей из концентрированных растворов часто применяют кислоты, которые имеют одинаковые анионы с анионами

солей. Например, нитраты серебра, свинца, цинка и т.д. осаждаются концентрированной азотной кислотой; хлориды алюминия, цинка, железа – соляной и т.д. Специальные исследования показали, что осаждение кислотами является одним из хороших методов очистки солей. Например, перекристаллизация нитрата свинца (II) позволяет снизить содержание примесей ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) до  $10^{-5}$  %, а при осаждении нитрата свинца (II) азотной кислотой содержание указанных примесей снижается до  $10^{-7}$  %.

Для фильтрования особенно мелкокристаллических и аморфных веществ, например, гидроксидов хрома, железа, кобальта, никеля и т.д. рекомендуют использовать воронку Бюхнера, соединенную с водоструйным насосом.

### **Вопросы и задачи для самоподготовки и допуска к работе<sup>1</sup>**

1. Опишите сущность очистки металлов возгонкой. Какие металлы очищают этим методом?
2. Опишите принцип очистки металлов при помощи транспортных реакций. Какие реакции используют при этом? В каких случаях целесообразно использовать этот метод?
3. Опишите диффузионно-транспортный метод очистки.
4. Опишите принципы методики очистки металлов кристаллизацией из расплавов.
5. В чем заключается сущность политермической и изотермической кристаллизации?
6. Что такое декантация, и в каких случаях она применяется?
7. На каком принципе базируется очистка веществ методом перекристаллизации?
8. Почему при очистке веществ методом перекристаллизации предпочтительнее получение мелкокристаллических осадков?
9. В чем сущность процесса высаливания?
10. Какие марки фильтровальной бумаги вы знаете? В каких случаях они применяются?
11. Почему применение вакуумного насоса ускоряет процесс фильтрования?
12. Как отличить колбу Бунзена от других?
13. Как подготовить эксикатор к работе?
14. Как по коэффициенту растворимости ( $k_i$ ) вещества рассчитать его массовую долю ( $w_i$ ) в насыщенном растворе?
15. Что такое молярная (L) и массовая (S) растворимость? В каких единицах они выражаются? Какова связь между L и S?
16. Как рассчитать выход продукта перекристаллизации для безводной соли и кристаллогидрата?
17. При  $70\text{ }^\circ\text{C}$  40 г безводной буры растворены в 200 мл воды. Сколько граммов буры выкристаллизуется при понижении температуры до  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ? Пересчитайте

---

<sup>1</sup> При решении задач, если это необходимо, недостающие данные о растворимости веществ при различных температурах найдите самостоятельно в справочной литературе.



на кристаллогидрат. Каков процент выхода по отношению к теоретическому, если после кристаллизации и высушивания получилось 62 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ?

18. При 50 °С 21,42 г безводного оксалата аммония растворены в 200 мл воды. Сколько граммов безводной соли выкристаллизуется при понижении температуры до 0 °С? Пересчитайте на кристаллогидрат. Определите процент выхода, если после кристаллизации и высушивания образовалось 16 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

19. При 70 °С растворяют 30 г безводной щавелевой кислоты в 50 мл воды. Сколько граммов щавелевой кислоты выкристаллизуется при понижении температуры до 0 °С? Пересчитайте на кристаллогидрат щавелевой кислоты. Рассчитайте процент выхода, если после кристаллизации и высушивания образовалось 25 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

20. При 60 °С приготовлен насыщенный раствор дихромата калия в 150 мл воды. Сколько граммов дихромата калия выкристаллизуется при понижении температуры до 20 °С? Определите процент выхода дихромата калия, если после кристаллизации и высушивания получилось 42 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

21. Растворили 26,5 г борной кислоты при 70 °С в 150 мл воды. Сколько борной кислоты выкристаллизуется при понижении температуры до 10 °С? Определите процент выхода кислоты, если после кристаллизации и высушивания образовалось 18,5 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

22. 90 г безводного карбоната натрия растворены в 200 мл воды при 60 °С. При кристаллизации раствора температуру понизили до 0 °С. Определить процент выхода, если масса чистого  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  после кристаллизации оказалась равной 150 г.

23. При очистке сульфата натрия приготовлено при 70 °С 100 г 30 % раствора (в расчете на безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Сколько сульфата натрия выкристаллизуется при понижении температуры до 10 °С? Пересчитайте на водный сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

24. Из технического карбоната натрия при 60 °С приготовили 250 г 30 % раствора безводного карбоната. Раствор отфильтровали, образовавшийся фильтрат охладили до 0 °С. Сколько кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  образуется при кристаллизации?

25. Приготовили 200 г 9 % раствора оксалата аммония при 50 °С. Раствор охладили до 0 °С. При кристаллизации масса  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  составила 12 г. Вычислите процент выхода оксалата аммония.

26. Приготовили 150 г 23 % раствора буры при 80 °С. Раствор отфильтровали и охладили до 10 °С. После отсасывания и высушивания получили 50 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитайте процент выхода буры.

28. При 70 °С приготовили 1 кг 30 % раствора щавелевой кислоты. Раствор отфильтровали и охладили до 0 °С. Рассчитайте процент выхода, если получили 300 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОЧИСТКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ»

### 1. Очистка дихромата калия

Очистите дихромат калия методом перекристаллизации. Для этого растворите в воде 0,05 моль дихромата калия. Раствор прокипятите, и быстро профильтруйте очень горячий раствор малыми порциями через воронку с коротким концом или с подогревом в стаканы. При этом следует обратить внимание на то, чтобы на фильтрах не образовывался осадок. Если осадок все же начал образовываться, растворите его минимальным количеством кипящей воды, исходные растворы снова нагрейте и продолжайте фильтрование. Затем стакан с фильтратом поместите в кристаллизатор со снегом или льдом. Фильтрат помешивайте стеклянной палочкой для получения более мелких кристаллов.

После охлаждения кристаллы отфильтруйте через воронку Бюхнера, промойте ледяной водой (1-2 мл) и высушите между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре или в сушильном шкафу при температуре не выше 105 °С. Сухие кристаллы не должны приставать к палочке. Из маточного раствора, упарив его, а затем, охладив, можно получить еще некоторое количество кристаллов. Конечный маточный раствор слейте в банку для сбора раствора дихромата калия.

Рассчитайте процент выхода. Очищенный реактив сдайте преподавателю.

#### **Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему промывать кристаллы следует ледяной водой, а сушить кристаллы следует при температуре не выше 105 градусов?
2. Для чего в лаборатории применяется дихромат калия?
3. Что такое *хромовая смесь* (“хромпик”), как ее готовят?
4. Каковы строение, физические и химические свойства дихромата калия?
5. Как получают дихромат калия?

**Дихромат калия – сильный окислитель, яд, канцероген!**  
**Разрушает кожные покровы, дыхательные пути и хрящевые ткани.**  
**Будьте осторожны при работе!**

#### **Пример расчета процента выхода при кристаллизации безводной соли**

Для очистки перекристаллизацией 25 г технического дихромата калия были растворены в 75 мл воды. Масса реактива, полученного после перекристаллизации, оказалась равной 12,25 г. Охлаждение проводилось при комнатной температуре. Коэффициент растворимости дихромата калия при 20 °С равен 13,2 г ( $k_{20}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 13,2$ ). Определите выход вещества.

Решение:

1. Массовая доля вещества, оставшегося в растворе при 20 °С:

$$w_{20} = \frac{k^{20}}{k^{20} + 100} = \frac{13,2}{13,2 + 100} = 0,117.$$

2. Масса исходной воды равна  $75 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 75 \text{ г}$ . Дихромат калия не образует кристаллогидратов, поэтому вся вода остается в маточном растворе.

3. Масса маточного раствора равна  $25 + 75 - 12,25 = 87,75 \text{ г}$ .

4. Масса вещества, оставшегося в маточном растворе,

$$87,75 \cdot 0,117 = 10,27 \text{ г}.$$

5. Общая масса дихромата калия в исходном техническом веществе  $m_{\Sigma} = 12,25 + 10,27 = 22,52 \text{ г}$ .

2. Выход чистой соли равен

$$\eta = \frac{10,27}{22,52} = 0,456 (45,6\%).$$

## 2. Очистка сульфата аммония

Технический сульфат аммония массой 13 г, содержащий около 0,05 моль чистого вещества, растворите в нагретой до  $70^\circ\text{C}$  воде, объем которой рассчитайте по растворимости вещества.

Раствор нагрейте до кипения и прибавьте на кончике шпателя персульфат аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  или несколько миллилитров 3 %-го пероксида водорода для окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  (в сульфате аммония могут быть примеси металлов сероводородной группы и железа).

Полноту окисления иона  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  проверьте, делая пробу с гексацианоферратом (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в отдельной пробирке.

По окончании окисления добавьте раствор аммиака до щелочной реакции. Реакцию среды определите, капнув каплю раствора на индикаторную бумагу. Смесь прокипятите. Образовавшийся осадок примесей отфильтруйте. Фильтрат охладите до нуля градусов в кристаллизаторе со льдом или снегом. Выпавшие кристаллы промойте один раз 2 мл ледяной воды и высушите в сушильном шкафу при температуре не выше  $105^\circ\text{C}$  или между листами фильтровальной бумаги. Взвесьте очищенную соль и рассчитайте выход.

### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Какие реакции протекают при окислении ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  персульфатом аммония или пероксидом водорода?
2. Для чего раствор при окислении нагревают до кипения?
3. Какая реакция протекает при пробе гексацианоферратом калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?
4. Для чего после окисления раствор подщелачивают аммиаком?
5. Что произойдет, если сульфат аммония сушить при более высокой температуре, чем та, которая приведена в указаниях к синтезу, например  $200^\circ\text{C}$ ? Напишите уравнение соответствующей реакции. Что будет наблюдаться, если температуру повысить до  $350^\circ\text{C}$ ?
6. Каковы строение, физические и химические свойства сульфата аммония?

### 3. Очистка нитрата калия

Навеску, содержащую около 0,25 моль чистого вещества, растворите в минимальном объеме воды, нагретой до 70 °С.

Для удаления примесей  $\text{Fe}^{2+}$  и других катионов добавьте на кончике шпателя карбонат или гидрокарбонат калия. Смесь прокипятите. Образовавшийся осадок отфильтруйте. Фильтрат охладите при помешивании на холоде. Кристаллы отсосите и высушите при комнатной температуре. Из маточного раствора получите еще некоторое количество кристаллов. Рассчитайте процент выхода. Конечный маточный раствор, все еще содержащий нитрат калия, сильно разбавьте водой (примерно в 100 раз) и используйте для подкормки комнатных растений в лаборатории.

#### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Какие реакции протекают при удалении примесей  $\text{Fe}^{2+}$  и других катионов карбонатом или гидрокарбонатом калия?
2. Почему нитрат калия нецелесообразно сушить на бумаге при нагревании?
3. Что произойдет, если нитрат калия нагреть до температуры 400 °С?
4. Каковы строение, физические и химические свойства нитрата калия?

### 4. Очистка карбоната калия

Навеску, содержащую около 0,1 моль карбоната калия, растворите в минимальном объеме воды, нагретой практически до кипения. Раствор фильтруйте, упарьте до появления на поверхности пленки кристаллов, или до появления кристаллов на стенках фарфоровой чашки на границе раствор-воздух, и охладите в кристаллизаторе со снегом. Выделившиеся кристаллы высушите в сушильном шкафу при 65 °С. Из маточного раствора можно получить еще некоторое количество кристаллов. Конечный маточный раствор, все еще содержащий карбонат калия, сильно разбавьте водой (примерно в 100 раз) и используйте для подкормки комнатных растений. Рассчитайте процент выхода.

#### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Каково тривиальное название карбоната калия?
2. Каково поведение карбоната калия на воздухе?
3. Выше 1200 °С расплавленный карбонат калия разлагается. Каким уравнением описывается процесс разложения?
4. Как отличить карбонат калия от соды, от сульфата калия?
5. Какая соль кристаллизуется при упаривании? Почему её сушку проводят при 65 °С?
5. Каковы строение, физические и химические свойства карбоната калия?
6. Каково отношение карбоната калия к воде, этанолу, эфиру?
7. При какой температуре гидрат  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  теряет кристаллизационную воду?

## 5. Очистка щавелевой кислоты

12,5 г щавелевой кислоты, содержащей около 0,1 моль  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворите в минимальном объеме горячей воды (70 °С). Полученный раствор перемешайте и быстро фильтруйте через воронку с коротким концом. Фильтрат соберите в стакан, погруженный в ледяную воду или снег, перемешивая его стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы отсосите через воронку Бюхнера и высушите между листами фильтровальной бумаги до тех пор, пока они не будут легко отставать от погруженной в них стеклянной палочки. После этого продукт сушите на воздухе еще 30 минут. Поместите кислоту в склянку с притертой пробкой. Рассчитайте процент выхода.

### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Почему щавелевую кислоту нельзя сушить в сушильном шкафу?
2. Почему хранить щавелевую кислоту необходимо в банке с притертой крышкой?
3. Каковы строение, физические и химические свойства щавелевой кислоты?
4. Какие химические процессы лежат в основе использования щавелевой кислоты для очистки от пятен ржавчины, следов пролитого перманганата калия?

Маточный раствор кислоты, оставшийся после перекристаллизации, отдайте дежурному по лаборатории для чистки раковины, посуды, столов.

**Щавелевая кислота ядовита!**  
**Будьте осторожны при работе.**

### Пример расчета выхода при образовании кристаллогидрата

В 200 мл воды при 70 °С растворено 58 г безводной щавелевой кислоты. После перекристаллизации масса чистой  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  оказалась равной 65 г. Определите выход кислоты, если раствор охлажден до нуля градусов. Растворимость щавелевой кислоты при 0 °С равна 3,54 г (в пересчете на безводную кислоту).

1. Преобразуем исходные данные и введем дополнительные сведения:

Масса воды равна  $200 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 200 \text{ г}$ .

Рассчитаем массовую долю щавелевой кислоты в кристаллогидрате:

$$w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})},$$
$$w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{90}{126} = 0,66.$$

Рассчитаем массовую долю щавелевой кислоты в холодном насыщенном растворе

$$w_0((\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = k_0/(k_0 + 100) = 3,54/(3,54 + 100) = 0,034.$$

2. Составим уравнения материального баланса:

1) масса горячего раствора = масса кристаллогидрата + масса холодного маточного раствора;

2) масса  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в горячем растворе = масса  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + масса  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в маточном растворе.

Обозначим неизвестную массу кристаллогидрата, который должен выпасть при нуле градусов, за  $x$ , а массу холодного маточного раствора за  $y$ . Тогда в математической форме уравнения баланса по массе раствора и массе вещества будут выглядеть так:

$$\begin{aligned}200 + 58 &= x + y, \\58 &= 0,66x + 0,034 y.\end{aligned}$$

3. Для решения умножим все члены верхнего уравнения на 0,034 и вычтем из второго уравнения первое:

$$\begin{aligned}8,82 &= 0,034 x + 0,034 y, \\58 &= 0,66x + 0,034 y \\&\text{и} \\49,2 &= 0,68 x. \\x &= 72 \text{ г.}\end{aligned}$$

Таким образом, теоретический выход дигидрата щавелевой кислоты составляет 72 г.

Удалось получить 65 г, следовательно, выход перекристаллизации составляет:

$$65 \cdot 100\% / 72 = 90,3 \, \%.$$

## 6. Очистка карбоната натрия

Для перекристаллизации приготовьте насыщенный раствор 0,05 моль карбоната натрия, постепенно прибавляя соль в нагретую до 40 °С воду (на 1 весовую часть безводной соды берут 5 весовых частей горячей воды). Раствор перемешивайте 15-20 минут, при этом осаждаются соли  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и другие нерастворимые примеси. Затем остывший раствор снова нагрейте и быстро фильтруйте.

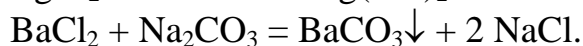
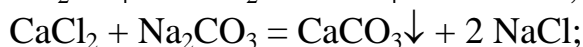
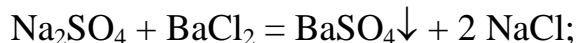
Фильтрат охладите проточной водой при непрерывном перемешивании. Если кристаллы не выпадают, то бросьте “затравку” – кристаллик чистого карбоната натрия. Выпавшие кристаллы отсосите, промойте 2-3 мл ледяной воды, высушите на воздухе в фарфоровой чашке, покрытой фильтровальной бумагой. Кристаллы хранят в плотно закрытой склянке. Полученная соль представляет собой, главным образом, одноводный кристаллогидрат. Рассчитайте выход вещества.

### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Почему при растворении используют воду, нагретую не выше 40 °С?
2. Почему фильтровать раствор от примесей необходимо очень быстро?
3. Почему при фильтровании нельзя использовать воронку Бюхнера?
4. Почему при кристаллизации очищенной соли не используют снег или лед?
5. Почему полученный продукт нельзя сушить в сушильном шкафу?
6. Почему иногда кажущийся выход продукта превышает 100 %?
7. Каковы строение, физические и химические свойства карбоната натрия?

## 7. Очистка хлорида натрия

Для очистки NaCl используют метод осаждения примесей, которые затем отфильтровывают. Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  осаждают в соответствии со следующими реакциями:



12 г каменной соли растворите в минимальном объеме воды, доведенной почти до кипения, прокипятите, дайте отстояться и профильтруйте через складчатый фильтр, чтобы очистить от механических примесей. Прозрачный раствор подкислите до слабокислой реакции HCl (по индикаторной бумаге), нагрейте и добавьте 0,5 мл 0,5 н раствора BaCl<sub>2</sub> для осаждения сульфат-ионов. Полученный раствор кипятите 20-30 минут, дайте отстояться и фильтруйте через плотный фильтр.

Для осаждения ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и остатка ионов  $\text{Ba}^{2+}$  к горячему фильтрату прибавьте 0,5 мл 2 н NaOH и 5 мл 0,5 н Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Смесь прокипятите, дайте отстояться, проверьте полноту осаждения ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и фильтруйте. Фильтрат нейтрализуйте раствором HCl. Для проверки pH среды каплю раствора наносите на индикаторную бумагу. Нейтральный раствор упарьте до появления кристаллов и охладите. Кристаллы отсосите и высушите при 70-80 °C в сушильном шкафу или на воздухе. Рассчитайте выход вещества.

### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Если студент, выполнив всю последовательность операций по перекристаллизации, получил розовый хлорид натрия, то какую ошибку он мог допустить в ходе работы?
2. Насколько эффективно использовать перекристаллизацию как способ очистки NaCl? Сравните с очисткой KNO<sub>3</sub>.
3. Как можно повысить выход процесса перекристаллизации?
4. Каковы строение, физические и химические свойства хлорида натрия?

## 8. Перекристаллизация борной кислоты

Растворите в 80 мл дистиллированной воды 6 г борной кислоты. Раствор отфильтруйте. К фильтрату прибавьте 0,2 мл HNO<sub>3</sub> (ρ = 1,2 г/мл) и упарьте до начала кристаллизации. Затем смесь охладите. Выпавшие кристаллы отсосите, промойте ледяной водой для удаления иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Промытый осадок высушите между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Маточный раствор соберите, снова упарьте и получите еще некоторое количество кристаллов борной кислоты. Рассчитайте выход.

Конечный маточный раствор соберите в банку для отходов борной кислоты.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему исходную навеску кислоты растворяют в избытке воды, пренебрегая данными о растворимости борной кислоты?
2. Для чего надо подкислять раствор азотной кислотой?
3. Можно ли для этих целей использовать другую сильную минеральную кислоту, например соляную, серную?
4. Каковы строение, физические и химические свойства борной кислоты?
5. Каково физиологическое действие борной кислоты?
6. Каковы способы получения борной кислоты?

**9. Очистка хлорида калия**

Технический хлорид калия содержит следы сульфат-ионов, соли натрия, магния, железа и алюминия.

Растворите 10 г технического хлорида калия в 30 мл горячей дистиллированной воды. Раствор профильтруйте через складчатый фильтр. Для осаждения примеси сульфат-ионов добавьте 0,25 г сухого хлорида бария. Смесь прокипятите и дайте отстояться. Сделайте пробу на полноту осаждения сульфат-ионов. Смесь профильтруйте, добавьте 0,5 мл 3 %-го раствора пероксида водорода и 0,3 г твердого карбоната калия.

В результате должны выпасть в осадок ионы  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др. Осадок отфильтруйте и отбросьте.

Для удаления следов группы сероводорода добавьте 1 мл 0,5 н раствора  $Na_2S$  и дайте отстояться. Раствор вновь фильтруйте.

Фильтрат нейтрализуйте соляной кислотой ( $\rho = 1,12$  г/мл) до слабокислой реакции (по индикаторной бумаге) и упарьте до небольшого объема.

Выпавшие кристаллы хлорида калия отсосите и высушите при 100-120 °С в фарфоровой чашке в сушильном шкафу. Из маточного раствора получают еще некоторое количество кристаллов. Рассчитайте выход.

Конечный маточный раствор можно использовать с разрешения преподавателя или лаборанта для подкормки комнатных цветов или тепличных растений.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Как провести пробу на полноту осаждения сульфат-ионов?
2. Почему фильтрат следует нейтрализовать соляной кислотой?
3. Можно ли хлорид калия сушить при более высокой температуре, чем та, которая указана в методике синтеза?
4. Каковы строение, физические и химические свойства хлорида калия?
5. Каково физиологическое действие солей калия?

**10. Очистка нитрата натрия**

Рассчитайте массу нитрата натрия, которую необходимо взять для приготовления насыщенного при 70 °С раствора, содержащего примерно 0,1 моль в 30 мл воды. Раствор нагрейте до кипения и прибавьте 3 мл азотной кислоты ( $\rho =$



1,35 г/мл). Раствор тщательно перемешайте и охладите. Выпавшие кристаллы промойте минимальным количеством холодного 10 % раствора азотной кислоты, отсосите и осторожно высушите при небольшом нагревании. Рассчитайте выход вещества.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему выпавшие кристаллы промывают раствором азотной кислоты?
2. Почему насыщенный раствор соли кипятят с азотной кислотой?
3. Подумайте, как можно утилизировать оставшийся маточный раствор нитрата натрия?
4. Каковы строение, физические и химические свойства нитрата натрия?
5. Каково физиологическое действие нитрата натрия?
6. Каковы способы препаративного получения нитрата натрия?

### **11. Перекристаллизация буры**

Растворите в минимальном количестве горячей (60 °С) воды 11,5 г буры, содержащей примерно 0,03 моль чистого вещества. Раствор быстро фильтруйте через складчатый фильтр в фарфоровую чашку или в стакан, охлаждаемый снегом. Фильтрат непрерывно помешивайте стеклянной палочкой. Тетраборат натрия выпадает в виде мелких кристаллов. Отсосите их и промойте минимальным количеством холодной воды (1-2 мл). Кристаллы высушите на воздухе в течение 2-3 дней. Полученный препарат имеет формулу  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитайте выход вещества.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Как можно увеличить выход соли?
2. Почему продукт сушат на воздухе, а не в сушильном шкафу?
3. Каково физиологическое действие буры?
4. Как оказать первую помощь при отравлении соединениями бора?
5. Как можно утилизировать маточный раствор?
6. Каковы строение, физические и химические свойства буры?
7. Что происходит с бурой при нагревании?
8. Каково отношение буры к воде, этанолу?
9. Какую реакцию имеет раствор буры и почему?
10. Какова токсичность буры?
11. Каковы способы получения буры?

### **12. Очистка сульфата меди**

Медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  содержит примеси железа и другие. При очистке ион  $\text{Fe}^{2+}$  окисляют в  $\text{Fe}^{3+}$  и последний осаждают щелочью.

Растворите в 50 мл воды навеску медного купороса, содержащего около 0,05 моль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , добавьте 0,5 мл 3 % раствора пероксида водорода и 1 мл 10 % раствора гидроксида натрия. Смесь прокипятите и отфильтруйте. Фильтрат упарьте до появления кристаллической пленки на поверхности раствора.

Раствор охладите, выпавшие кристаллы отсосите. Для получения более чистых кристаллов соль можно вторично перекристаллизовать.

При перекристаллизации раствор нагревают при 105 °С примерно 20-30 минут. При охлаждении выпадают кристаллы, их отсасывают и высушивают на воздухе. Получается устойчивый кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Каково физиологическое действие солей меди?
2. Какие меры необходимо предпринять при случайном отравлении медным купоросом?
3. Можно ли назвать медный купорос комплексным соединением? Если да, то предложите возможные варианты описания его структуры.
4. Как можно утилизировать отходы синтеза медного купороса?
5. Каково строение, физические и химические свойства медного купороса?
6. Какими способами можно получить медный купорос?

### **13. Очистка сульфата железа (II)**

К насыщенному раствору технического железного купороса, содержащему около 0,02 моль гептагидрата сульфата железа (II), при комнатной температуре прибавьте 96 %-й спирт до прекращения выпадения осадка. Минимальный расход спирта составляет 30 мл на 100 мл исходного раствора купороса. Смесь перемешайте, отсосите выпавшие кристаллы на воронке Бюхнера, промойте спиртом (30 мл) и высушите на листе фильтровальной бумаги при комнатной температуре до исчезновения запаха спирта. Получаются сравнительно устойчивые голубовато-белые кристаллы ( $\text{Fe}^{2+}$  практически не окисляется в  $\text{Fe}^{3+}$ ). Рассчитайте выход вещества.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Какой цвет имеют кристаллы железного купороса в отсутствие и в присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ?
2. Какой цвет имеет препарат после выветривания на воздухе? В какой цвет соль окрашивается при частичном окислении вещества?
3. Как и почему меняется цвет соли при поглощении влаги?
4. Каково отношение железного купороса к воде, глицерину, этанолу?
5. Почему при добавлении спирта выпадают кристаллы купороса?
6. Почему кристаллы на воронке Бюхнера промывают спиртом, а не водой?
7. Можно ли назвать железный купорос комплексным соединением? Если да, то предложите возможные варианты описания его структуры.
8. Как можно утилизировать отходы синтеза железного купороса?
9. Каково строение, физические и химические свойства железного купороса?

## Модуль НС-4. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

### Теоретический минимум

Жидкие растворы – удобная среда для протекания химических реакций. Благодаря быстрому перемешиванию жидкостей число столкновений молекулярных частиц реагентов и, следовательно, скорость химических реакций увеличивается, реакции протекают быстрее, чем в кристаллическом состоянии. С другой стороны, концентрация частиц в жидкости и, таким образом, скорость реакции больше, чем в газовой фазе. Ионные реакции в растворах имеют малую энергию активации, близкую к нулю. Все это приводит к тому, что ионные реакции в растворах, в т.ч. и реакции обмена, протекают с высокими скоростями при “мягких” условиях, часто при атмосферном давлении и комнатной температуре. Поэтому реакции в растворах электролитов часто используются в школьном эксперименте.

В ходе реакций обмена получают как малорастворимые, так и хорошо растворимые вещества (гидроксиды, гидроксосоли, кислоты, соли).

Получение гидроксидов металлов из водных растворов солей в щелочной среде является наиболее распространенным способом получения малорастворимых гидроксидов. Таким способом получают гидроксиды Cu, Be, Mg, Zn, Cd, щелочноземельных металлов, металлов подгруппы алюминия, Sn, Pb, Sb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др. Для осаждения используют растворы щелочей, аммиака, карбонатов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Полнота осаждения сильно зависит от pH, поэтому при препаративных синтезах pH контролируют с помощью стеклянного электрода. Процесс осаждения длительный, следовательно, вещества получаются в аморфной, очень труднофилтруемой форме. Лишь со временем аморфный гидроксид переходит в кристаллический. Для ускорения процесса старения гидроксид длительно нагревают. Для осаждения используют щелочь, не содержащую карбонаты. Если это необходимо, используют свежеприготовленный раствор щелочи.

Реже этот способ используют для получения хорошо растворимых гидроксидов. Например, получение KOH по реакции между  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  – способ, невыгодный экономически, который может применяться только в условиях полной безысходности.

Так как осадки гидроксидов сильно удерживают адсорбированные анионы, их длительно промывают водой на воронке Бюхнера. Во избежание образования гидроксокомплексов осаждение гидроксидов тяжелых металлов нередко проводят аммиаком.

Если гидроксид окисляется кислородом воздуха ( $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) или взаимодействует с углекислым газом, его получают в защитной атмосфере (азот, аргон).

Многие гидроксиды на воздухе теряют воду – обезвоживаются, поэтому их хранят в эксикаторах или плотно закрытых склянках, атмосфера которых насыщена водяными парами.

Без хорошего знания теоретического материала управление процессами синтеза невозможно. В частности, для направленного проведения синтеза в ходе реакций обмена будущий учитель должен хорошо знать теоретические вопросы, приведенные ниже.

### **Вопросы для подготовки к коллоквиуму “Реакции обмена”**

1. Общие понятия о дисперсных системах, их классификация (грубодисперсные смеси, коллоидные и истинные растворы).
2. Концентрация растворов, способы ее выражения (массовая доля, нормальность и молярность, формулы связи). Способы приготовления растворов.
3. Физическая теория растворов Вант-Гоффа и С. Аррениуса. Химическая (гидратная) теория растворов Д.И. Менделеева.
4. Общая характеристика истинных растворов (самодиффузия, устойчивость во времени, гомогенность). Тепловые и объемные эффекты растворения.
5. Термодинамика процессов растворения. Изменение энтальпии и энтропии системы при растворении вещества.
6. Электролиты. Проводимость I-го и II-го рода. Отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля в растворах электролитов.
7. Основные положения ТЭД. Механизм растворения ионного соединения. Растворение полярного соединения.
8. Равновесие процесса диссоциации. Степень диссоциации. Слабые и сильные электролиты.
9. Вода как растворитель. Ионизация воды и шкала pH. Ионное произведение воды.
10. Кислоты, основания, соли в свете теории кислот и оснований (Аррениуса, Бренстеда-Лоури, Льюиса, Усановича).
11. Возможность применения теорий кислот и оснований Аррениуса, Бренстеда-Лоури и Льюиса к неводным растворителям.
12. Выравнивающее действие растворителя.
13. Гидратация и гидролиз. Механизм процесса гидролиза с позиций протолитической теории и теории строения комплексных соединений, обратимый и необратимый гидролиз.
14. Различные случаи гидролиза солей и ковалентных бинарных соединений. Степень и константа гидролиза. Использование реакций гидролиза для получения кислых и основных солей.
15. Разбавленные и концентрированные растворы.
16. Ограниченная и неограниченная растворимость.
17. Понятие о насыщенных, пересыщенных и ненасыщенных растворах. Связь этих понятий с понятиями: концентрированный и разбавленный раствор.
18. Реакции обмена с образованием малорастворимых веществ. Произведение растворимости.
19. Условия образования осадков (сравнение произведения текущих концентраций (ПТК) и ПР, сравнение молярных растворимостей малорастворимых электролитов, рассчитанных по значениям ПР).

20. Возможность растворения осадков при действии комплексообразователей и кислот.
21. Расчеты с применением ПР следующего типа:
- а) возможность образования малорастворимого осадка при сливании известных объемов растворов веществ с известной концентрацией;
  - б) расчет максимальной концентрации ионов в растворе малорастворимого электролита, в том числе в присутствии посторонних веществ;
  - в) определение возможности разделения двух ионов, имеющих в растворе, путем последовательного осаждения;
  - г) возможность переосаждения осадков.
22. Генетические связи между классами неорганических веществ. При ответе на этот вопрос следует показать умение составлять уравнения химических реакций, соответствующих различным генетическим цепям превращения, таким как:
- $\text{Cr} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{гексагидроксохромат}(\text{III}) \rightarrow \text{тетраоксохромат}(\text{VI});$   
 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{тетраоксоферрат}(\text{VI}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  и др. Также при ответе необходимо показать умение не только составить уравнения реакций, но и доказать принципиальную возможность их осуществления.
23. Общие способы получения и свойства оснований.
24. Общие способы получения и свойства кислот.
25. Общие способы получения и свойства солей.

### **Вопросы и задачи для самопроверки готовности к коллоквиуму**

1. Приведите примеры грубых дисперсий (суспензий и взвесей), коллоидно-дисперсных систем, истинных растворов.
2. Чем отличаются формулы Вант-Гоффа для расчета осмотического давления в случае растворов электролитов и неэлектролитов. Что такое изотонический коэффициент?
3. Будут ли изотоничны 0,5 М растворы сахара и поваренной соли?
4. Как влияет введение одноименного иона в раствор на степень диссоциации электролита? Как на степень диссоциации влияют посторонние ионы?
5. Может ли pH раствора принимать значение  $-1$ ?
6. Чем отличаются определения кислот и оснований по Аррениусу, Бренстеду-Лоури и Льюису? Что называется сопряженной кислотой и основанием? Приведите два примера сопряженных кислоты и основания Бренстеда, кислот и оснований Льюиса.
7. Благодаря чему некоторые слабые кислоты и основания могут использоваться в качестве индикаторов?
8. Почему в случае сильных электролитов используют понятия: эффективная концентрация ионов, кажущаяся степень диссоциации, активность ионов?
9. В каких случаях азотная кислота будет слабым электролитом?
10. Почему вода лучше растворяет метанол, чем метан? Почему поваренная соль лучше растворяется в воде, чем в бензоле?

11. Диэтиловый эфир – более слабое основание, чем вода. В водной среде и соляная, и хлорная кислоты – сильные. Будет ли разница в силе этих кислот в среде диэтилового эфира, если перхлорат-анион – более слабое основание, чем хлорид-анион.
12. Может ли степень диссоциации “слабого” основания  $\text{NH}_4\text{OH}$  быть близкой к 1?
13. Почему в курсах химии американских колледжей, в отличие от российских школ, тема “Гидролиз” не отделяется от темы «Протолитические равновесия в растворах»?
14. Можно ли назвать раствор, содержащий ионы меди (II), кислотой?
15. Как изменяется степень диссоциации в растворе слабого электролита при нагревании, при длительном его упаривании?
16. Можно ли считать, что нейтральная реакция среды раствора соли однозначно свидетельствует об отсутствии гидролиза соли? В каких случаях водные растворы солей сильных кислот и сильных оснований имеют  $\text{pH} < 7$ ?
17. Как объяснить, что водный раствор гидрокарбоната натрия имеет слабощелочную среду, а водный раствор гидросульфита натрия – слабокислую, хотя обе соли – соли слабых кислот?
18. Вычислите степень диссоциации, концентрацию гидроксид-ионов и  $\text{pH}$  в 0,1 н растворе гидроксида аммония, если  $K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ .
19. Чему равен  $\text{pH}$  раствора 0,1 н уксусной кислоты и константа ее диссоциации, если степень диссоциации равна 1,3 %?
20. Методически правильно, учитывая ступенчатость диссоциации некоторых частиц, напишите уравнения электролитической диссоциации и других химических процессов, происходящих в растворах  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .
21. Можно ли использовать соединения:  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  для получения основных солей или гидроксидов путем гидролиза?
22. Проанализируйте, как влияют перечисленные факторы на растворимость данного вещества:
- высокая энергия кристаллической решетки растворяемого вещества, если оно твердое;
  - относительно сильное Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие между молекулами растворенного вещества, молекулами растворителя;
  - возможность образования водородных связей между частицами растворителя и растворенного вещества;
  - возможность электростатического и донорно-акцепторного взаимодействия частиц растворенного вещества и растворителя;
  - температура и давление.
23. Почему эндотермические процессы растворения могут самопроизвольно протекать в стандартных условиях, тогда как эндотермические химические реакции, как правило, возможны лишь при повышенной температуре?
24. При каких условиях образуются мелкие кристаллы, а при каких – крупные?

25. В вашем распоряжении находится 0,01 М раствор  $\text{BaCl}_2$  и 0,02 М раствор  $\text{SrCl}_2$ . Можно ли из такого раствора отдельно осадить ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , пользуясь концентрированным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ? Какой ион будет осаждаться первым? Какова остаточная концентрация первого иона в растворе к моменту осаждения второго иона? Какая часть исходного количества первого иона в этот момент уйдет из раствора? Справочные значения произведений растворимости:  $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{PP}(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ .

26. Напишите уравнения, соответствующие цепочке превращений:



27. Почему карбонат кальция растворим в соляной и уксусной кислотах, а оксалат кальция – только в соляной?

28. Почему в водных растворах нельзя получить:

- ацетат олова (II), железа (III), висмута (III);
- сульфиды магния, алюминия, хрома;
- сульфиты олова (II), алюминия, железа (III);
- сульфид и иодид железа (III);
- средние силикаты висмута, ртути и т.д.?

Какие продукты могут образовываться в каждом из этих случаев?

29. Вычислите, при каких отношениях концентраций сульфат- и оксалат-ионов возможно превращение оксалата стронция в сульфат стронция.

30. Выпадет ли осадок сульфата свинца, если в насыщенный раствор хлорида свинца прибавить равный объем 0,2 М серной кислоты ( $\text{PP}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$ )?

31. При какой концентрации ионов магния начнется выпадение осадка гидроксида магния из раствора, имеющего pH 8,7 ( $\text{PP}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-10}$ )?

32. Образуется ли осадок гидроксида алюминия, если в 0,02 М растворе хлорида алюминия создать pH = 3,2 ( $\text{PP}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 3,2 \cdot 10^{-34}$ )?

33. Образуется ли осадок гидроксида магния, если слить равные объемы растворов 0,2 М хлорида магния и: а) 0,2 М аммиака, б) 0,2 М аммиака и 0,2 М хлорида аммония? Справочные значения соответствующего произведения растворимости и константы диссоциации:  $\text{PP}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_{\text{дисс}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ .

34. Вычислите растворимость оксалата кальция при pH = 3,3, если  $\text{PP}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ .

35. Можно ли осадить сульфид цинка действием сульфида натрия на раствор хлорида цинка при pH = 2? Ответ подтвердите расчетом соответствующей константы равновесия. Справочные значения:  $\text{PP}(\text{ZnS}) = 2,5 \cdot 10^{-22}$ ;  $K_{1\text{дисс}}(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{2\text{дисс}}(\text{H}_2\text{S}) = 1,2 \cdot 10^{-13}$ .

36. Можно ли растворить иодид серебра 0,1 М раствором тиосульфата натрия? Если да, то какой объем 1 М раствора тиосульфата натрия необходимо взять для полного растворения 0,1 г иодида серебра? Справочные значения:  $\text{PP}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ,  $K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 3,47 \cdot 10^{-14}$ .

37. Можно ли переосадить сульфат свинца в карбонат свинца? Докажите это расчетом.

38. Утеряны этикетки с банок с кристаллическими реактивами:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Какими химическими реакциями можно быстро установить, что содержится в каждой банке?
39. Случайно перемешалось содержимое пакетов с сульфитом натрия, нитратом натрия и фосфатом натрия. Какими химическими реакциями можно выделить из смеси каждое вещество в чистом виде?
40. Почему при получении солей действием оксокислот на соли из исходных солей чаще применяют карбонаты?
41. Почему при добавлении солей или кислот, содержащих одноименные ионы, растворимость солей снижается?
42. В чем заключается причина осаждающего действия неводных растворителей? Приведите примеры осаждения солей с помощью неводных растворителей.
43. Какие неводные растворители обычно используют для осаждения солей?

### Примеры решения типовых расчетных задач

#### Тип 1. Превращение одних малорастворимых соединений в другие

**Пример 1.** Превращение более растворимых веществ в менее растворимые.

Можно ли превратить хромат серебра в хлорид серебра?

Решение

В справочнике находим значения  $\text{ПР}$  веществ, приведенных в условии задачи:  $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-11}$ ,  $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ .

Сравним эти значения. Растворимость  $\text{AgCl}$  практически на порядок меньше растворимости  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . В насыщенном растворе сильного, но малорастворимого электролита  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  существует равновесие:



Для переосаждения ионов серебра введем в раствор ионы  $\text{Cl}^-$ , добавив раствор любого хлорида щелочного металла:



В уравнении (2) стехиометрические коэффициенты нами удвоены из чисто методических целей, чтобы показать, что количество введенных ионов хлора равно количеству ионов серебра, содержащихся в хромате серебра.

Если произведение текущих концентраций ионов серебра и хлора ( $\text{ПТК}(\text{AgCl})$ ) превысит  $\text{ПР}(\text{AgCl})$ , то хромат серебра начинает переосаждаться в хлорид серебра. Процесс этот довольно медленный, ускоряется при нагревании, и даже в этом случае длится несколько часов и более.

**Пример 2.** Превращение менее растворимых веществ в более растворимые. Можно ли превратить сульфат бария в карбонат бария?

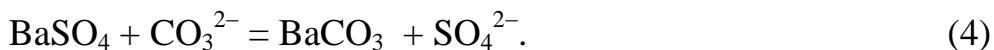
Решение

Рассмотрим равновесие:



или





Осадок  $\text{BaCO}_3$  образуется в том случае, если

$$\text{ПТК}(\text{BaCO}_3) > \text{ПР}(\text{BaCO}_3). \quad (5)$$

Согласно неравенству (5):

$$[\text{Ba}^{2+}] > \frac{\text{ПР}(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]}. \quad (6)$$

Концентрация иона бария определяется молярной растворимостью сульфата бария  $L(\text{BaSO}_4)$ , т.е.

$$L(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]}. \quad (7)$$

Значит  $\frac{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{ПР}(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]}$ , следовательно

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{ПР}(\text{BaCO}_3)}{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}. \quad (8)$$

Подставив в выражение (8) значения ПР карбоната и сульфата бария, получим, что отношение текущих концентраций  $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$  должно быть больше,

чем  $5,1 \cdot 10^{-9} / 1,1 \cdot 10^{-10}$ , то есть  $\left[ \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > 50 \right]$ . При меньшем соотношении

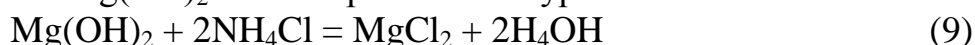
концентраций переосаждение невозможно. Для более точных расчётов следует учитывать протолиз карбонат-ионов. Для того чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования карбоната бария, концентрация карбонат ионов должна быть высокой, а сульфат ионов низкой. Чтобы это условие выполнялось, обычно переосаждение проводят в несколько приемов. Добавляют к сульфату бария раствор карбоната натрия или калия, кипятят, отстаивают, декантируют раствор, добавляют новую порцию карбоната и повторяют операцию. В отличие от аналитической химии, где навески малы и переосаждение заканчивается через 10-20 минут, в неорганическом синтезе на эту операцию требуется не менее суток. Полноту переосаждения проверяют реакцией на сульфат-ион.

## Тип 2. Растворение малорастворимых веществ с образованием слабых электролитов и (или) малорастворимых газов

**Пример 3.** Вычислите растворимость гидроксида магния в 1 М растворе хлорида аммония.

Решение

Растворение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  может протекать по уравнению:



Или



Напишем выражение для константы равновесия реакции (2), одновременно умножив и числитель, и знаменатель этого выражения на квадрат концентрации гидроксид-ионов. Умножение на квадрат концентрации, не меняя значения константы, в дальнейшем облегчит нам последующие преобразования.

$$\frac{[Mg^{2+}] \cdot [NH_4OH]^2 \cdot [OH^-]^2}{[NH_4^+]^2 [OH^-]^2} \quad (11)$$

Подумайте сами, почему в выражении (11) в знаменателе отсутствует концентрация гидроксида магния?

По справочнику найдем значения:

ПР(Mg(OH)<sub>2</sub>) и K<sub>дис.</sub>(NH<sub>4</sub>OH).

ПР(Mg(OH)<sub>2</sub>) = 1,8 · 10<sup>-12</sup>. K<sub>дис.</sub>(NH<sub>4</sub>OH) = 1,8 · 10<sup>-5</sup>.

Если подставить справочные значения в выражение (11), то константа равновесия реакции (10) будет равна:

$$K_p = \frac{1,8 \cdot 10^{-12}}{(1,8 \cdot 10^{-5})^2} = 5,56 \cdot 10^{-3}.$$

Так как концентрация катионов магния [Mg<sup>2+</sup>] неизвестна, обозначаем ее за *x* моль/л, тогда в соответствии со стехиометрией уравнения реакции (10) концентрация [NH<sub>4</sub>OH] равна 2*x*. Концентрация ионов аммония нам задана в условии задачи:

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl] = 1 \text{ моль/л.}$$

Подставив эти данные в выражение для константы равновесия реакции, получим:

$$K_p = \frac{[Mg^{2+}] \cdot [NH_4OH]^2}{[NH_4^+]^2} = \frac{x \cdot (2x)^2}{[1]^2}, \text{ или } 4x^3 = 5,56 \cdot 10^{-3}. \quad (12)$$

Вычислив кубические корни и оценив их соответствие данным задачи, находим, что *x* = 1,1 · 10<sup>-4</sup>. Таким образом, концентрация ионов магния в растворе хлорида аммония равна примерно 0,1 моль/л. Так как [Mg<sup>2+</sup>] = L(Mg(OH)<sub>2</sub>), то молярная растворимость гидроксида магния также равна 0,1 моль/л.

Массовая растворимость S(Mg(OH)<sub>2</sub>) получается равной 5,8 г/л. Это достаточно высокая растворимость, поэтому при достаточном количестве хлорида аммония весь осадок будет переведен в раствор.

### Тип 3. Растворение малорастворимого осадка при помощи кислот

Для вычисления растворимости соли при различной кислотности среды вводится понятие «условное произведение растворимости» (ПР<sub>усл</sub>), на самом деле реальное для данного конкретного раствора. Оно рассчитывается по формуле ПР(Kt<sub>p</sub>An<sub>q</sub>)<sub>усл</sub> = ПР(Kt<sub>p</sub>An<sub>q</sub>)/α<sub>Ан</sub>.

Если анион – остаток слабой одноосновной кислоты HАн, то α рассчитывается по уравнению α = [Ан<sup>-</sup>]/C, где C – общая концентрация анионов в виде HАн и Ан<sup>-</sup>, то есть α = [Ан<sup>-</sup>]/([HАн] [Ан<sup>-</sup>]).

Если выразить концентрацию анионов через выражение для константы кислотности  $[An^-] = K \cdot [HAn] / [H^+]$ , то:

$$\alpha = \frac{K[HAn]}{[H^+]} + [HAn] \frac{K_{HAn}}{[H^+]}. \quad (13)$$

После преобразования получается:

$$\alpha = \frac{K_{HAn}}{[H^+]} + K_{HAn}. \quad (14)$$

$$\alpha_{An} = K_{HAn} / ([H^+] + K_{HAn}). \quad (15)$$

Аналогично выводится:

$$\alpha(An^{2-}) = \frac{K_1 \cdot K_2 (H_2An)}{K_1 \cdot K_2 (H_2An) + K_1 [H^+] + [H^+]^2}. \quad (16)$$

**Пример 4.** Можно ли осадить сульфид марганца (II) действием сульфида натрия на соль сульфата марганца при pH = 2?

Справочные значения  $K_1(H_2S) = 1 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2(H_2S) = 3,5 \cdot 10^{-13}$ ;  $PP(MnS) = 3,5 \cdot 10^{-10}$ . Концентрация протонов  $[H^+]$  исходя из значения pH равна  $10^{-2}$  моль/л.

Решение

$$PP(MnS)_{усл.} = PP(MnS) / \alpha(S^{2-}).$$

Рассчитаем  $\alpha(S^{2-})$ :

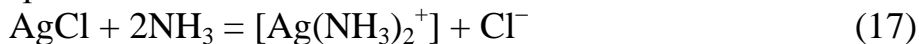
$$\alpha(S^{2-}) = (10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}) / (10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} + 10^{-7} \cdot 10^{-2} + (10^{-2})^2) = (2,5 \cdot 10^{-20}) / 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-16}.$$

$$PP(MnS)_{усл.} = (2,5 \cdot 10^{-10}) / (2,5 \cdot 10^{-16}) = 1 \cdot 10^6:$$

$PP(MnS)_{усл.} \gg 0$ , следовательно осаждение невозможно.

#### Тип 4. Растворение малорастворимых осадков при помощи комплексообразователей

**Пример 5.** Вычислите молярную растворимость хлорида серебра в 1 л 0,1 М раствора аммиака.



$$K_p = ([Ag(NH_3)_2^+] \cdot [Cl^-]) / [NH_3]^2. \quad (18)$$

Для упрощения выражения умножим числитель и знаменатель на  $[Ag^+]$ ,

$$K_p = ([Ag(NH_3)_2^+] \cdot [Cl^-] \cdot [Ag^+]) / ([NH_3]^2 \cdot [Ag^+]), \quad (19)$$

$$K_p = PP(AgCl) / K_{нест.}[Ag(NH_3)_2^+], \quad (20)$$

$$K_p = (1,78 \cdot 10^{-10}) / (5,75 \cdot 10^{-8}) = 3,09 \cdot 10^{-3}. \quad (21)$$

Обозначим молярную растворимость L за x, тогда  $[Cl^-] = x$ ;  $[Ag(NH_3)_2^+] = x$ ,  $[NH_3] = 0,1 - x$ ;

Запишем выражение для константы равновесия:

$$x^2 / (0,1 - x)^2 = 3,09 \cdot 10^{-3}; 0,1 - x \approx 0,1; x^2 = 3,09 \cdot 10^{-3} \cdot (0,1)^2;$$

$$x = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

### Тип 5. Расчет растворимости хорошо растворимых солей [36]

В случае достаточно хорошо растворимых соединений выбор условий синтеза начинают с оценки растворимости соли в водном растворе и путей снижения ее растворимости. Если в справочниках отсутствуют данные о растворимости соли ( $K$  или  $S$ ), ее рассчитывают, исходя из термодинамических данных.

**Пример 6.** Рассчитайте растворимость хлорида серебра по стандартным энергиям Гиббса веществ и ионов в растворе.

Реакция растворения хлорида серебра описывается уравнением:



Справочные данные таковы:  $\Delta G^\circ(\text{AgCl}) = -109,70$  кДж/моль,  $\Delta G^\circ(\text{Ag}^+) = +77,03$  кДж/моль,  $\Delta G^\circ(\text{Cl}^-) = -131,13$  кДж/моль.

Растворимость  $L$  находим по формуле

$$2,3RT \lg(\text{PP}_{\text{AgCl}}) = 2,3 \cdot 2 \cdot RT \lg L = -\Delta G_{\text{раств.}} \quad (22)$$

$$\Delta G_{\text{раств.}} = \Delta G^\circ(\text{Ag}^+) + \Delta G^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta G^\circ(\text{AgCl}) = (+77,03 - 131,13) - (-109,70) = 55,60 \text{ кДж/моль.}$$

Так как  $2,3RT = (2,3 \cdot 8,314 \cdot 298) = 5,71$  кДж/моль, то:

$$\lg \text{PP} = -\Delta G_{\text{раств.}} / 2,3 RT = -55,60 / 5,71 = -9,73.$$

$$\lg L = 1/2 \lg \text{PP} = 4,86.$$

$$L(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Напомним следующие практические правила:

1. Чем отрицательнее величина  $\Delta G$  процесса растворения, тем более растворима соль.
2. Чем ближе значения радиусов катионов и анионов соли, тем менее растворима соль.
3. Чем больше заряды катиона и аниона и меньше их радиусы, тем менее растворима соль.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ПОЛУЧЕНИЕ КРАСОК. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА С ОБРАЗОВАНИЕМ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

### Методические указания и общие вопросы для допуска к работе

Используя рекомендованную литературу, список которой приведен в конце пособия, повторите приемы работы с химическими реактивами, посудой, оборудованием, правила проведения химических расчетов, с которыми вам придется столкнуться при проведении работ по этой теме. К ним относятся:

1. Методика приготовления растворов с известной массовой долей твердых безводных соединений, кристаллогидратов, концентрированных растворов кислот и оснований.

2. Методика приготовления молярных, нормальных, насыщенных растворов, разбавленных растворов из концентрированных.

3. Методика пересчета одной концентрации в другую: массовой доли в молярную концентрацию вещества и эквивалента (нормальную концентрацию), молярной концентрации вещества в молярную концентрацию эквивалента и, наоборот, массовой доли по значению молярной концентрации вещества и эквивалента. При этом необходимо показать умение сформулировать алгоритм перехода, а неумение использовать готовые формулы.

4. Способы упаривания при прямом контакте:

- упаривание на плитке (газовой горелке) в фарфоровой чашке;
- упаривание на водяной бане;
- упаривание при пониженном давлении.

5. Фильтрация (обычная и под вакуумом, фильтрация растворов, содержащих окислитель).

6. Декантация (промывка).

7. Сушка вещества (в сушильном шкафу, на воздухе, в эксикаторе). Выбор способа сушки. Осушители, их сравнение и выбор.

8. Очистка вещества перекристаллизацией.

9. Прокаливание в сушильном шкафу и муфельной печи.

10. Правила техники безопасности при работе с нагревательными приборами, твердыми щелочами, растворами кислот и щелочей, стеклянной посудой, приборами из стекла, работающими под вакуумом.

11. Правила получения мелко- и крупнокристаллических осадков.

12. Методика синтеза заданного вам вещества, материальный баланс, свойства вещества. Конкретные вопросы по методике заданного вам синтеза приведены ниже в описаниях синтезов.

### **Приготовление красок**

Из полученного вами продукта можно приготовить разные краски: водорастворимую – акварель; клеевую акварель на водной основе; масляную и др. Все они отличаются лишь основой.

Для приготовления любого вида краски в первую очередь необходимо как можно тщательнее измельчить имеющийся пигмент – продукт вашего синтеза. Чем тщательнее вы это сделаете, тем лучше краска будет ложиться на покрываемую поверхность, т.е. будет иметь более высокую кроющую способность.

Далее полученный мелкодисперсный пигмент следует тщательно перемешать с жидким компонентом («растворителем») до получения однородной массы.

Если «растворитель» – вода или водно-спиртовой раствор, то получается водорастворимая краска – гуашь или акварель. Разница между ними заключается в том, что в гуашь для увеличения кроющей способности добавляется патока, а в акварель – мед. Добавку патоки или меда на

лабораторном занятии можно имитировать введением в красящий состав сахарозы.

Если к водной суспензии гуаши добавить немного казеинового или обойного клея, то получается клеевая краска, не смываемая водой.

Если пигмент перемешан с олифой (вареное техническое растительное масло), то получается масляная краска.

Для зачета по второй лабораторной работе вы должны не только получить заданное вам вещество, но и приготовить на его основе немного водорастворимой краски и что-нибудь нарисовать с ее помощью.

## **Белые пигменты**

### **1. Синтез бланфикса (на основе сульфата бария)**

При осаждении серной кислотой получают более крупные кристаллы. Приготовленная из такого осадка краска обладает незначительной кроющей способностью. Поэтому для осаждения сульфата бария из раствора хлорида бария рекомендуется пользоваться растворами сульфатов натрия, калия, магния и аммония. Концентрация растворов – 1 н, соотношение реагентов – стехиометрическое. Как уже ранее было сказано, расчеты необходимо делать на 0,02-0,1 моль продукта. Масса 1 моль сульфата бария равна 233 г. При фильтровании, промывке, сушке при проведении учебных синтезов удобно, если масса продукта находится в пределах 5 г. В этом случае экономно расходуются реактивы, весь осадок можно отфильтровать за один раз на воронке Бюхнера, а практический выход достаточно велик. Следовательно, в данном синтезе удобно проводить расчет на 0,025 моль продукта.

В нагретый до 80 °С раствор хлорида бария при быстром помешивании прилейте тонкой струйкой небольшими порциями раствор сульфата. После того как осадок отстоится, осторожно слейте прозрачный раствор. Два-три раза декантируйте осадок водой. Отфильтруйте осадок и высушите его на фильтре. Если сушка происходит не в сушильном шкафу, фильтр закройте сверху воронкой, чтобы в осадок не попала пыль из воздуха. Сухой продукт перенесите в чистую банку. Испытайте кроющую способность краски.

Маточный раствор после осаждения сульфата бария содержит малотоксичные сульфаты щелочных металлов или аммония. Его можно слить в раковину при большом разбавлении водой.

#### **Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему раствор сульфата вливают быстро?
2. Какая опасность может возникнуть, если соотношение реагентов нестехиометрическое?
3. Для чего проводят декантацию осадка водой?
4. Каковы строение, физические и химические свойства продуктов и реагентов?

### **2. Синтез цинковых белил**

Так как для синтеза требуется высокая температура (900 °С), заранее включите муфельную печь на максимальный режим работы.

Синтез проводится в две стадии: а) получение карбоната цинка; б) его прокаливание. Растворы однонормальные, соотношение реагентов – стехиометрическое. В кипящий раствор соды тонкой струйкой при помешивании влейте раствор соли цинка. Дайте отстояться и немного уплотниться рыхлому, объемистому осадку. Слейте раствор растворимой соли (сульфата или хлорида натрия) и 2-3 раза промойте осадок водой (декантируйте). Осадок профильтруйте, высушите при максимально доступной (не выше 150 °С) температуре в сушильном шкафу, после чего отделите осадок

от фильтра, перенесите его в сухой тигель или маленькую фарфоровую чашку и прокалите в муфельной печи. Конец разложения определите пробой на соляную кислоту. Полученные белила имеют желтоватый оттенок. Перенесите продукт в чистую банку. Получите краску и испытайте ее кроющую способность.

Маточный раствор содержит малотоксичные соли, хлорид натрия или сульфат натрия, поэтому его можно слить в раковину при большом разбавлении водой.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему раствор соли цинка вливают в кипящий раствор соды?
2. Какая опасность может возникнуть, если соотношение реагентов не стехиометрическое?
3. Для чего проводят декантацию осадка водой?
4. Почему высушивание препарата проводят при температуре не выше 150 °С?
5. Каков состав продукта (цинковых белил), каковы его строение, физические и химические свойства?
6. Каковы строение, физические и химические свойства исходных реагентов?
6. Почему цинковые и титановые белила сменили популярные ранее свинцовые белила?

**3. Литопон – смесь сульфата бария и сульфида цинка**

Растворы – однонормальные, соотношение реагентов – стехиометрическое. Расчеты удобно вести на приготовление 5 г продукта, содержащего по 0,015 моль сульфата бария и сульфида цинка. Раствор сульфида натрия после приготовления необходимо отфильтровать. Так как сульфид натрия в растворе сильно гидролизован, во избежание отравления сероводородом синтез проводите в вытяжном шкафу, а при приготовлении раствора избегайте даже небольшого избытка сульфида натрия.

Нагрейте раствор хлорида бария, при быстром перемешивании прилейте раствор сульфата цинка и, не отделяя осадок, добавьте раствор сульфида натрия. Если сульфата цинка в лаборатории нет, то используйте другую растворимую соль цинка.

Дайте осадку отстояться, два-три раза проведите его промывку и декантацию водой и высушите в сушильном шкафу. Перенесите продукт в банку. Приготовьте немного водорастворимой краски и испытайте ее кроющую способность.

Литопон имеет чистый белый цвет, не светочувствителен, не темнеет при действии сероводорода.

Маточный раствор содержит малотоксичные соли, хлорид натрия или сульфат натрия, поэтому его можно слить в раковину при большом разбавлении водой.



**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Каково физиологическое действие солей бария и меры предосторожности при работе с ними? Можно ли соли бария использовать как основу для производства промышленных красителей?
2. Для чего нагревают раствор хлорида бария?
3. Каковы строение, физические и химические свойства сульфата бария и сульфида цинка?

**4. Синтез карбоната лития**

Расчет материального баланса для синтеза  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  удобно выполнять на 0,075 моль продукта.

К насыщенному раствору растворимой соли лития прибавьте равный объем воды, а затем тонкой струйкой горячий раствор, содержащий теоретически рассчитанное количество соды или поташа.

Благодаря низкой растворимости ( $k^{20}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 1,33$ ) карбонат выпадает в осадок. Выпавший осадок отфильтруйте, 2-3 раза промойте небольшими порциями горячей воды и высушите при 60-80 °С.

Для очистки карбонат можно перекристаллизовать. Приготовьте на холоде насыщенный раствор соли, профильтруйте его и нагрейте до кипения. Растворимость карбоната лития при нагревании уменьшается, что довольно необычно ( $k^{100}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,72$ ), часть карбоната выпадает в осадок. Горячий раствор отфильтровывают, осадок промывают один раз небольшим количеством горячей воды и высушивают при 60-80 °С.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Какова температура разложения карбоната лития?
2. Каково поведение карбоната лития на воздухе?
3. Как изменяется растворимость карбоната лития с увеличением температуры?
4. Где и для чего используют  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ?
5. С чем связана высокая токсичность ионов лития? Как она изменяется при недостатке ионов натрия в рационе?
6. Почему карбонат щелочного металла плохо растворим в воде?
7. Можно ли повысить выход карбоната лития? Как это сделать?
8. Какова токсичность солей лития, меры первой помощи при отравлении солями лития?
9. Какие возможны способы обезвреживания отходов от синтеза карбоната лития?
10. Как можно утилизировать литийсодержащие отходы?
11. Каковы строение, физические и химические свойства карбоната лития?

## Цветные пигменты

### 5. Синтез желтого крона

Исходные реактивы: 1 н растворы ацетата или нитрата свинца и хромата калия (натрия) стехиометрические. Предварительные расчеты удобно вести на приготовление 4,8 г продукта, содержащего по 0,015 моль тетраоксохромата(VI) свинца.

Разбавьте вдвое холодной водой раствор ацетата свинца и прилейте тонкой струйкой при энергичном помешивании стехиометрическое количество раствора хромата калия. Осадок после отстаивания несколько раз декантируйте водой, отфильтруйте, просушите и испытайте, приготовив краски – акварельную и (или) масляную.

Маточный раствор содержит растворимые относительно малотоксичные ацетат или нитрат калия (натрия), а также за счет значительной растворимости продукта, примесь ионов свинца и хрома. Поэтому без предварительного осаждения этих ионов выливать его в раковину нельзя. Осадить одновременно ионы как свинца, так и хрома можно, если, подкислив маточный раствор серной кислотой, добавить сначала раствор сульфата натрия, а затем, на кончике шпателя, техническую соду до прекращения образования осадка. После отстаивания осветленный маточный раствор можно вылить в раковину, а оставшуюся суспензию вылить в банку для слива отходов тяжелых металлов.

Если часть исходного раствора хромата калия заменить раствором сульфата натрия, то получится более светлая окраска, так как образующийся продукт содержит смесь желтого хромата свинца и белого сульфата свинца. Перенесите продукт в банку. Приготовьте немного водорастворимой краски и испытайте ее кроющую способность.

**В ходе синтеза четко соблюдайте правила техники безопасности при работе с токсичными солями свинца и хрома.**

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Какова токсичность солей свинца и хрома?
2. Каково физиологическое действие солей свинца и хрома?
3. Какие меры безопасности необходимо соблюдать при работе с соединениями тяжелых металлов?
4. Каковы первые меры медицинской помощи при отравлении солями свинца и хрома?
5. Каков химизм процесса обезвреживания маточного раствора?
6. Какие неудобства могут возникнуть, если соотношение реагентов не стехиометрическое?
7. Для чего проводят декантацию осадка водой?
6. Как называется желтый крон по номенклатуре ИЮПАК?
7. Охарактеризуйте строение, физические и химические свойства хромата свинца, ацетата, нитрата свинца, хромата калия.

## 6. Кадмиевая желтая

Оттенки краски зависят от способа получения и примесей. Цвет краски – блестящий, живой, кроющая способность высокая. Она очень устойчива по отношению к свету и сероводороду. Дорога. Вместе с тем, кадмиевые красители токсичны.  $\text{ПДК}(\text{CdS}) = 0,1 \text{ мг/м}^3$ .  $\text{ПР}(\text{CdS}) = 1,6 \cdot 10^{-28}$ . Растворы, содержащие соли кадмия, нельзя выливать в раковину.

Расчет материального баланса в учебном синтезе удобно выполнять на 0,035 моль продукта. В связи с повышенной токсичностью растворов, содержащих ионы кадмия, избегайте даже малейшего избытка соли кадмия. Так как сульфид натрия в растворе сильно гидролизован, во избежание отравления сероводородом синтез проводите в вытяжном шкафу.

Смешайте эквивалентные количества растворов нитрата кадмия и сульфида натрия с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л (раствор сульфида натрия предварительно отфильтруйте), дайте жидкости отстояться, промойте осадок водой, отфильтруйте и высушите. Если указанных солей нет в лаборатории, используйте другие имеющиеся в наличии растворимые соли кадмия.

Если вы точно приготовили стехиометрические количества исходных веществ, маточный раствор практически не содержит кадмия, и его можно слить в раковину, разбавив большим количеством воды. В противном случае, вам придется предварительно обезвредить маточный раствор.

Перенесите продукт в банку. Приготовьте немного водорастворимой краски и испытайте ее кроющую способность.

### Подготовьте ответы на вопросы:

1. С чем связана высокая токсичность соединений кадмия?
2. Как можно обезвредить кадмийсодержащие отходы?
3. Как можно извлечь кадмий из отходов синтеза?
4. Какие меры безопасности необходимо соблюдать при работе с соединениями кадмия?
5. Каковы первые меры медицинской помощи при отравлении солями кадмия?
6. Почему при практической нерастворимости краски кадмиевой желтой в воде её нельзя использовать для окраски детских игрушек и емкостей для хранения пищевых продуктов?
7. Как называется кадмиевая желтая по номенклатуре ИЮПАК?
8. Каковы строение, физические и химические свойства исходных веществ и продуктов синтеза кадмиевой желтой?

## 7. Красный крон

По химическому составу продукт может быть описан формулой:  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Произведения растворимости  $\text{PbCrO}_4$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  равны соответственно  $18 \cdot 10^{-14}$  и  $5 \cdot 10^{-16}$ .

Расчет удобно вести на 5,64 г (0,01 моль) продукта.

В раствор нитрата или ацетата свинца (объем раствора  $V_1$ ) с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л прилейте эквивалентное количество раствора гидроксида натрия с концентрацией эквивалента 0,1 моль/л (объем раствора  $V_2$ ). Дайте мутной жидкости отстояться. Слейте с осадка раствор образовавшейся селитры в канализацию, разбавив его большим количеством воды, добавьте к осадку воды ( $V(\text{H}_2\text{O}) = V_1$ ) и нагрейте смесь почти до кипения.

В другом стакане нагрейте почти до кипения раствор хромата калия с концентрацией эквивалента 2 моль/л ( $V_3 = 0,5 V_1$ ). Быстро влейте его при перемешивании в стакан с горячей суспензией гидроксида свинца.

После непродолжительного нагревания дайте жидкости отстояться, слейте раствор с осадка, промойте его холодной водой, отфильтруйте и просушите при обычных условиях. Из небольшого количества продукта приготовьте водорастворимую краску и испытайте ее кроющую способность.

Готовый продукт взвесьте и перенесите в банку для хранения.

Если вы точно рассчитали материальный баланс и точно взвесили навески исходных веществ, то промывные воды и маточный раствор после фильтрования можно слить в раковину. Если же при проведении этих операций вы ошиблись, эти растворы необходимо предварительно обезвредить.

Избыток хромат-ионов в растворе сразу можно заметить по его окраске. Наличие ионов свинца в растворе нетрудно установить, добавив раствор сульфида или иодида натрия.

Способ обезвреживания растворов, содержащих одновременно ионы как свинца, так и хрома, приведен выше в описании синтеза желтого крона.

### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Какова токсичность солей свинца и хрома?
2. Каково физиологическое действие солей свинца и хрома?
3. Какие меры безопасности необходимо соблюдать при работе с соединениями тяжелых металлов?
4. Каковы первые меры медицинской помощи при отравлении солями свинца и хрома?
5. Каков химизм процесса обезвреживания маточного раствора?
6. Почему сушить продукт необходимо на воздухе? Можно ли попробовать высушить продукт в сушильном шкафу?
7. Каковы строение, физические и химические свойства исходных реагентов, полупродуктов и конечного продукта – красного крона?

## 8. Гидроксокарбонат меди ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ )

( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ ) – основной карбонат меди, карбонат – гидроксид меди.  
 $\text{ПР} = 1,7 \cdot 10^{-34}$ .  $\text{ПДК}(\text{Cu}) = 1 \text{ мг/м}^3$ .

Карбонаты меди (II) образуются при обменных реакциях в водных растворах между солями меди (II) и растворимыми карбонатами других металлов, при этом вследствие сильного гидролиза выделяются гидроксокарбонаты, состав которых колеблется от  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  до  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  и зависит от температуры и концентрации реагентов.

Расчет материального баланса удобно выполнять на 0,025 моль продукта. При расчете необходимо учесть возможность наличия кристаллизационной воды в исходной соли меди.

К водному раствору растворимой соли меди (сульфата, нитрата или ацетата) прилейте при комнатной температуре эквивалентное количество карбоната натрия или карбоната калия.

Выпавший зеленовато-синий осадок состоит из основных солей временного состава. При многочасовом стоянии (не меньше двух суток) под раствором осадок постепенно превращается в мелкокристаллическую соль.

После отстаивания осадок отфильтруйте, промойте водой и высушите. На воздухе соль устойчива.

### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Почему при сливании исходных реагентов в процессе синтеза не образуется карбонат меди?
2. Какова токсичность солей меди, меры первой помощи при отравлении солями меди?
3. Какие возможны способы обезвреживания отходов от синтеза гидроксокарбоната меди?
4. Каков цвет  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ?
5. Как можно утилизировать медьсодержащие отходы?
6. Каково строение полученной соли?
7. Как еще можно записать стехиометрическую формулу соли?
8. Можно ли считать полученную соль комплексной?
9. Какие способы сушки смеси солей можно еще использовать в этом синтезе?
10. Каковы строение, физические и химические свойства исходных реагентов и продукта?
11. Почему продукт синтеза используют как компонент пиротехнических составов?
12. Почему краска, которую готовили на основе продукта синтеза, называли «малахитовая зелень»? Соответственно, в какой области длин волн продукт синтеза поглощает видимый свет?
13. Какова молярная растворимость продукта в воде?

14. При какой температуре разлагается  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ? Какие продукты при этом образуются?
15. Какого цвета  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ?
16. Если  $\text{PR}(2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2) = 1,1 \cdot 10^{-46}$ , то какова молярная растворимость этого вещества?
17. При какой температуре разлагается  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ?
18. В каких целях раньше использовали  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ»**

### **1. Синтез нитрата аммония**

Расчет материального баланса проводят на 0,06 моль продукта.

К рассчитанному объему раствора азотной кислоты (плотностью 1,2 г/мл) прибавьте рассчитанный объем концентрированного раствора аммиака до слабощелочной реакции среды. Концентрацию исходного раствора аммиака предварительно уточните, измерив его плотность с помощью ареометра.

Полученный раствор нагрейте, профильтруйте и упарьте на водяной бане. Следите за кислотностью среды. Если кислотность среды увеличится, добавьте несколько капель аммиака. Выпаривание прекратите при появлении кристаллической пленки на поверхности раствора. Раствор охладите, поставив фарфоровую чашку в кристаллизатор со снегом. Выпавшие кристаллы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  отфильтруйте и высушите. Рассчитайте выход продукта.

Маточный раствор содержит много нитрата аммония, и его можно использовать как для приготовления раствора соли с концентрацией эквивалента 0,5 моль/л для лабораторных работ по неорганической химии, так и, предварительно разбавив, для подкормки тепличных и комнатных растений.

### **Подготовьте ответы на вопросы:**

1. При каких условиях сушат нитрат аммония?
2. Как увеличить выход нитрата аммония?
3. Как следует хранить нитрат аммония?
4. Какие меры предосторожности необходимо применять при хранении больших количеств нитрата аммония?
5. Почему кислотность среды повышается при выпаривании приготовленного раствора?
6. Охарактеризуйте строение, физические и химические свойства нитрата аммония.
7. Какова окраска нитрата аммония?
8. Какова растворимость нитрата аммония в воде, ограниченная или неограниченная, высокая или низкая?
9. Экзо- или эндотермичен процесс растворения нитрата аммония? На сколько градусов изменяется (как) температура смеси при смешении одной массовой части соли с одной массовой частью воды при 15 °C?

10. В каких растворителях кроме воды растворяется нитрат аммония?
11. При какой температуре начинается разложение нитрата аммония? Какие продукты при этом образуются? Как изменяется стехиометрия реакции при более высокой температуре?
12. При какой влажности воздуха можно хранить нитрат аммония?
13. С чем связано использование нитрата аммония при производстве – взрывчатых веществ? Как называется широко распространенное взрывчатое вещество не военного назначения на основе нитрата аммония?
14. Почему нитрат аммония реже используют в качестве удобрения, чем мочевины, но чаще, чем сульфат аммония?
14. В войне с боевиками Аль-Каиды в Афганистане и войне против войск Саддама Хусейна американцы использовали сверхбомбы весом 6 т, основным компонентом которых была смесь на основе нитрата аммония. Что использовалось в качестве второго компонента? Каков химизм и термодинамика соответствующей химической реакции?

## **2. Декагидрат тетрабората натрия**

Расчет материального баланса выполните на 0,015 моль продукта. Синтез буры проведите с использованием в качестве исходных реагентов 10 %-го раствора карбоната натрия и борной кислоты.

В стакан налейте раствор карбоната натрия (на 20-25 % больше рассчитанного по уравнению реакции) и небольшими порциями внесите рассчитанное количество борной кислоты. Полученный раствор перемешайте, нагрейте до 60 градусов, упарьте на треть объема раствора и охладите до 0 °С. Осадок соли отфильтруйте на воронке Бюхнера, высушите и взвесьте. Для получения более чистого продукта соль следует перекристаллизовать из водного раствора.

Так как маточный раствор содержит ядовитую соль, выливать его в раковину нельзя. Поэтому вылейте этот раствор в специальную банку для слива отходов.

### **Подготовьте ответы на вопросы:**

1. При каких условиях необходимо сушить буру?
2. Почему нагретый до 60 °С раствор буры не имеет смысла фильтровать?
3. Почему при прокаливании бура сначала плавится, а затем вспучивается?
4. Каковы меры первой медицинской помощи при отравлениях соединениями бора?
5. Какова стехиометрическая формула продукта
6. Каково строение анионов, входящих в состав буры? Составьте графическую формулу аниона буры.
7. Какой тип связи реализуется в анионах буры?
8. Какие физические свойства имеет бура? Это хрупкое или пластичное вещество, с высокой или низкой плотностью, окрашенное или не окрашенное, хорошо или мало растворимое, гигроскопичное или негигроскопичное?

9. При какой температуре начинает обезвоживаться бура, что при этом происходит с веществом?
10. Какие химические процессы происходят при растворении буры в воде?
11. Каков химизм получения цветных легкоплавких стекол (перлов) на основе буры? Опишите его в упрощенной форме.
12. Каково действие буры и других растворимых соединений бора на организм человека и насекомых?

### **3. Додекагидрат гидроортофосфата натрия**

Додекагидрат гидроортофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Расчет материального баланса целесообразно выполнять на 0,015 моль продукта. При расчете количества карбоната натрия учтите, что его раствор готовится в небольшом избытке (на 10 % больше расчетного).

В фарфоровую чашку поместите расчетный объем 20 %-го раствора фосфорной кислоты. Нагрейте его до 40-50 °С и добавьте рассчитанное количество насыщенного при 20 °С раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Полученный раствор профильтруйте, упарьте до начала кристаллизации и охладите. Выпавшие кристаллы отделите на воронке Бюхнера и высушите при комнатной температуре.

Маточный раствор после разбавления можно использовать для подкормки растений.

#### **Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  плавится при 38 °С?
2. Почему добавляют не точно рассчитанное количество соды, а следят за окончанием процесса по фенолфталеину?
3. Как следует отбирать пробы на кислотность среды?
4. Почему продукт сушат при комнатной температуре?
5. Что происходит с продуктом синтеза при хранении его на воздухе?
6. Какова растворимость продукта синтеза в воде, этаноле?
7. При какой температуре  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  обезвоживается, при какой температуре распадается? Что образуется при разложении соли?
8. Каковы строение, физические и химические свойства реагентов и продукта синтеза?
9. С чем связано использование  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при изготовлении моющих средств, зубных паст, лекарств?

### **4. Декагидрат сульфата натрия**

Декагидрат сульфата натрия – эпсомская соль (т), глауберова соль (т) –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Расчет материального баланса удобно вести на 0,015 моль продукта.

К рассчитанному объему 20 %-й серной кислоты небольшими порциями добавляйте сухой карбонат натрия до прекращения выделения газа. По окончании



процесса раствор должен иметь слабощелочную реакцию. Полученный раствор прокипятите, профильтруйте и упарьте до начала кристаллизации. Смесь охладите, выпавшие кристаллы отфильтруйте и высушите при комнатной температуре.

Маточный раствор после разбавления можно вылить в раковину.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему раствор после добавления карбоната натрия кипятят?
2. Почему раствор должен иметь слабощелочную реакцию?
3. Почему соль сушат при комнатной температуре?
4. Что происходит с продуктом на воздухе и почему? Как надо хранить продукт?
5. Каков вкус продукта синтеза?
6. Что происходит при нагревании продукта синтеза до 32,4 °С?
7. На чем основано применение соли в медицине, в стекольной, текстильной, мыловаренной и кожевенной промышленности?
8. Каковы строение, физические и химические свойства реагентов, продукта, вещества, образующегося при его обезвоживании?

### **5. Нитрат натрия**

$\text{NaNO}_3$  – бесцветные кристаллы в форме ромбоэдров гексагональной системы, расплывающиеся во влажном воздухе.

В зависимости от того, какие реактивы есть в лаборатории, синтез нитрата натрия можно вести на основе как карбоната натрия, так и гидрокарбоната натрия или гидроксида натрия.

Материальный баланс учебного синтеза удобно составлять на 0,1 моль сухого чистого вещества. При проведении расчетов не забудьте, что исходные вещества могут быть кристаллогидратами.

Исходные реагенты, содержащие натрий, необходимо перевести в растворы с концентрацией эквивалентов 1-2 моль/л. В каждом конкретном случае концентрация раствора определяется с учетом растворимости вещества при комнатной температуре. Рассчитанный объем азотной кислоты разбавьте в соотношении 1:3.

К раствору азотной кислоты небольшими порциями добавляйте раствор щелочи или соды до слабокислой реакции по индикаторной бумаге. Пробу на кислотность сделайте, нанося каплю полученного раствора на индикаторную бумагу. Полученный раствор профильтруйте. Фильтрат упарьте до начала кристаллизации и охладите. Кристаллы отделите на воронке Бюхнера и высушите в сушильном шкафу.

Маточный раствор, нейтрализованный до слабощелочной реакции, можно использовать как удобрение для комнатных и тепличных растений.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему при синтезе нецелесообразно использовать сухие натрийсодержащие реагенты?
2. Почему при синтезе нежелательно использовать концентрированную азотную кислоту?
3. Почему синтез оканчивается в слабокислой, а не слабощелочной среде?
4. При какой температуре желательно сушить полученную соль?
5. Какова токсичность нитратов, в чем заключается их физиологическое действие, каковы меры первой медицинской помощи при отравлении нитратами?
6. Какова плотность нитрата натрия в сравнении с плотностью воды и органических соединений, плотностью железа?
7. Почему у вещества с ионной решеткой относительно низкая температура плавления?
8. Что происходит при нагревании продукта синтеза до 380 °С и при дальнейшем нагревании?
9. Используя справочные данные, сопоставьте растворимость продукта синтеза в воде и этаноле.
10. Каковы строение, физические и химические свойства исходных реагентов? Составьте структурно-логическую схему, отражающую строение, физические и химические свойства нитрата натрия.

**6. Тетрагидрат гидрофосфата натрия-аммония**

Тетрагидрат гидрофосфата натрия-аммония –  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – бесцветные, хорошо растворимые в воде кристаллы.

Так как молярная масса  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  равна 209 г/моль, целесообразно расчет проводить на 0,025 моль продукта.

Навеску  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , содержащую 0,025 моль исходного вещества, растворите в кипящей воде из расчета 0,375 мл воды на 1 г соли. В горячий раствор прибавьте  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , количество которого на 10 % превышает стехиометрическое. Уравнение реакции составьте сами. Раствор охладите до 0 °С, выпавшие кристаллы отфильтруйте с помощью воронки Бюхнера и отожмите между листами фильтровальной бумаги.

Соль можно очистить, растворив в равном по массе объеме горячей воды и охладив стакан в бане со снегом или льдом при непрерывном помешивании. Кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите между листами фильтровальной бумаги. Хранят соль в плотно закрытой банке.

Маточный раствор содержит достаточно много растворенного фосфата. Его можно использовать для решения экспериментальных задач на занятиях по неорганической химии или после разведения в воде для поливки комнатных и тепличных растений.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему хлорид аммония берут с небольшим избытком?

2. Почему продукт синтеза сушат между листами бумаги?
3. На чем основана реакция между растворимыми солями, ведь и реагенты и продукты представляют собой сильные, хорошо растворимые электролиты?
4. Каково строение анионов перечисленных в описании синтеза оксосолей?
5. Что происходит с продуктом синтеза при нагревании до 79 °С, нагревании до 200 °С, до 240 °С?
6. Что происходит с солью при хранении её на воздухе?
7. Охарактеризуйте строение, физические и химические свойства продукта.

### 7. Гидрат дигидрофосфата натрия

$M(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 138$  г/моль, поэтому расчет материального баланса целесообразно проводить на 0,045 моль продукта.

Перед началом синтеза уточните с помощью ареометра плотность исходного концентрированного раствора фосфорной кислоты.

Приготовьте необходимые объемы 21 %-й фосфорной кислоты и 20 %-го раствора NaOH.

К раствору фосфорной кислоты добавьте раствор NaOH до слабокислой реакции ( $\text{pH} = 4$ ). Полученный раствор упарьте до начала кристаллизации, охладите, отфильтруйте выпавшие кристаллы соли. Полученную соль высушите на воздухе.

Маточный раствор содержит  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и может быть использован как жидкое удобрение.

#### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Почему раствор NaOH добавляют до слабокислой реакции?
2. Почему соль надо сушить на воздухе? Что произойдет, если соль сушить при нагревании?
3. Почему дигидрофосфат натрия в водных растворах не гидролизует?
4. Какая реакция протекает при нагревании  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ?
5. Какова растворимость гидрата дигидрофосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в воде, как она изменяется при повышении температуры?
6. Каковы строение, физические и химические свойства исходных реагентов и продукта? Составьте структурно-логическую схему, отражающую строение и химические свойства фосфорной кислоты.

### 8. Нитрат свинца

Нитрат свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Расчет удобно проводить на 0,02-0,025 моль. Соотношение реагентов – стехиометрическое. Расчетный объем концентрированной 60 % - й азотной кислоты разбавляют в два раза. Раствора кислоты готовят немного больше (на 15-20%), чем требуется по расчету.

К рассчитанному количеству PbO добавьте порциями теплый раствор (40-50 °С) азотной кислоты. Так как растворение оксида свинца происходит медленно, запаситесь терпением, а реакционную смесь периодически подогревайте и помешивайте стеклянной палочкой. Если нерастворившегося

осадка останется довольно много, добавьте еще маленькими порциями раствор кислоты. Процесс заканчивается при растворении большей части осадка в сильноокислой среде. Полученный раствор профильтруйте и упарьте до начала кристаллизации. Выпавшую при охлаждении соль отделите от маточного раствора на воронке Бюхнера и высушите.

Маточный раствор, содержащий ядовитые соединения свинца, нельзя выливать в раковину. Его необходимо обезвредить. Для этого к маточному раствору осторожно добавьте раствор соды до прекращения выделения осадка и профильтруйте. Фильтрат вылейте в канализацию при большом разбавлении водой. Твердый остаток поместите в банку для отходов соединений тяжелых металлов.

### **Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Каковы меры безопасности при проведении синтеза?
2. Что надо делать при попадании азотной кислоты в глаза?
3. Почему необходимо использовать избыток кислоты?
4. Почему растворение оксида свинца не доходит до конца?
5. Почему концентрированную кислоту желательно разбавить, ведь далее все равно придется упаривать раствор?
6. Как надо подогревать раствор  $\text{HNO}_3$ ?
7. При каких условиях и как можно сушить продукт?
8. Можно ли назвать насыщенный раствор нитрата свинца концентрированным?
9. Плотность нитрата свинца и нитрата натрия различаются почти в два раза. С чем это связано?
10. До какой температуры можно безопасно нагревать нитрат свинца? Как дегазировать газообразные продукты его разложения?
11. Какова ядовитость соединений свинца, как они действуют на человека, каковы меры первой медицинской помощи при отравлениях соединениями свинца?
12. Каковы строение, физические и химические свойства продукта. Составьте соответствующие уравнения реакций и обобщающую структурно-логическую схему.

### **9. Тригидрат ацетата свинца (II)**

Тригидрат ацетата свинца (II) –  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – большие прозрачные кристаллы.

Расчет материального баланса удобно проводить на 0,015 моль продукта. Ледяную уксусную кислоту разводят вдвое.

Растворите при нагревании  $\text{PbO}$  в рассчитанном по уравнению объеме уксусной кислоты. Раствор профильтруйте, добавьте небольшой избыток уксусной кислоты и упарьте на 1/3 первоначального объема. Полученный раствор охладите. Выпавшие кристаллы отфильтруйте и высушите между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре.

Для получения более чистой соли можно ее перекристаллизовать. Растворите одну массовую часть соли в одном объеме теплого 1 %-го раствора уксусной кислоты. Раствор профильтруйте, фильтрат охладите. Выпавшие кристаллы  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  промойте небольшими порциями спирта и высушите. Маточный раствор упарьте и получите еще некоторое количество кристаллов  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Маточный раствор синтеза содержит ядовитую соль, его нельзя выливать в раковину без предварительной переработки. Добавьте к маточному раствору раствор соды или щелочи до прекращения выделения осадка. Раствор над осадком декантируйте и после разбавления вылейте в раковину. Осадок перенесите в банку для отходов токсичных металлов. Его можно использовать для последующей переработки на соединения свинца.

Хранят соль в банке с плотно закрывающейся крышкой.

#### **Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему после проведения реакции кислоты с оксидом свинца раствор приходится фильтровать?
2. Почему уксусную кислоту берут в избытке?
3. Почему соль сушат между листами фильтровальной бумаги?
4. Как можно увеличить выход соли?
4. Что происходит с продуктом синтеза на воздухе?
5. Что происходит с продуктом при нагревании его до  $75^\circ\text{C}$ ?
6. В каких растворителях тригидрат ацетата свинца растворяется хорошо, мало, не растворяется?
7. Каковы меры первой медицинской помощи при отравлениях солями свинца?
8. Каковы строение, физические и химические свойства продукта?
9. Как можно извлечь свинец из осадка, полученного при обезвреживании маточного раствора, образовавшегося при синтезе продукта?
10. Где применяют продукт синтеза и для чего?

#### **10. Гексагидрат нитрата магния**

Гексагидрат нитрата магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Расчет материального баланса удобно проводить на 0,02 моль продукта.

К рассчитанному объему 23 %-й азотной кислоты ( $\rho = 1,35 \text{ г/мл}$ ) добавьте небольшими порциями  $\text{MgO}$  (на 10 % больше от стехиометрического количества). К полученному раствору в вытяжном шкафу добавьте 1 мл сероводородной воды, нагрейте и профильтруйте. Фильтрат подкислите азотной кислотой и упарьте до образования кристаллической пленки. Выпавшие кристаллы  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  отфильтруйте на воронке Бюхнера.

Для очистки соль можно перекристаллизовать. Для этого растворите ее в воде при  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ , раствор профильтруйте, снова упарьте и охладите. Выпавшие кристаллы отсосите на воронке Бюхнера и высушите при комнатной температуре.

Маточный раствор можно использовать в качестве жидкого азотного удобрения.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему  $\text{MgO}$  берут больше теоретического количества?
2. Зачем добавляют сероводородную воду?
3. Зачем подкисляют фильтрат?
4. Почему соль сушат при комнатной температуре?
5. В каких растворителях растворяется, а в каких не растворяется продукт синтеза?
6. Что происходит с солью при нагревании до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , нагревании до более высокой температуры?
7. Каковы строение, физические и химические свойства продукта? Составьте обобщающую структурно-логическую схему.

### **11. Гептагидрат сульфата магния**

Гептагидрат сульфата магния, английская соль –  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Расчет материального баланса удобно вести на 0,02 моль продукта.

К горячему раствору 30 %-й серной кислоты добавьте небольшими порциями при перемешивании  $\text{MgO}$  или  $\text{MgCO}_3$ . Массу препарата магния рассчитайте по уравнению и возьмите на 10 % больше. Раствор профильтруйте и проверьте на присутствие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  пробой на роданид-ионы. Если ионы  $\text{Fe}^{3+}$  присутствуют, добавьте чуть-чуть карбоната магния и прокипятите раствор. Фильтрат оставьте на холоде кристаллизоваться до следующего дня. Более чистую соль можно получить перекристаллизацией.

Кристаллы соли отфильтруйте на воронке Бюхнера. Маточный раствор вылейте в раковину при большом разбавлении водой, а кристаллы высушите между листами фильтровальной бумаги.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему берут избыток  $\text{MgO}$  или  $\text{MgCO}_3$ ?
2. По какой реакции осаждаются ионы железа (III)?
3. Почему фильтрат оставляют кристаллизоваться на сутки?
4. Можно ли увеличить выход соли, например, высолив ее спиртом?
5. При какой температуре соль полностью обезвоживается?
6. Охарактеризуйте строение, физические и химические свойства продукта.
7. Для чего соль используется в медицине? Как её называют медики?

## Модуль НС-5. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ (КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ) В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

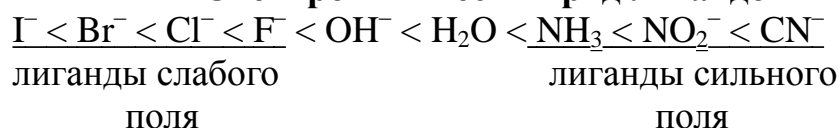
### Теоретический минимум

Значение комплексных соединений для различных областей техники велико. Благодаря способности веществ образовывать комплексные соединения разработаны эффективные методы получения химически чистых металлов из руд, редких металлов, сверхчистых полупроводниковых материалов, катализаторов и т.д.

Не менее важна роль, которую играют комплексные соединения в живых организмах. Известно жизненно важное для растений значение зеленого координационного комплекса магния – хлорофилла. Все дышащие кислородом организмы нуждаются в цитохромах – координационных соединениях железа с порфирином, играющих важную роль в процессах расщепления и сгорания пищи. Более сложные организмы нуждаются в гемоглобине – еще одном комплексе железа. Многие области биохимии на самом деле представляют не что иное, как прикладную химию координационных соединений переходных металлов.

В связи с вышесказанным синтез комплексных соединений в настоящее время является одним из важнейших направлений неорганической и элементоорганической химии.

### Спектрохимический ряд лигандов



**Таблица 1. Длины волн видимого спектра (ангстремы, Å°)**

Цвет	Длины	Цвет	Длины
фиолетовый	4000-4240	желтый	5750-5960
голубой	4240-4900	оранжевый	5850-6470
зеленый	4900-5750	красный	6470-7100

При поглощении веществом части спектра оно окрашивается в дополнительный цвет:

Поглощаемый цвет	фиолетовый	голубой	сине-зеленый	зеленый
Окраска	зелено-желтая	оранжевая	красная	пурпурная

**Вопросы для подготовки к коллоквиуму**  
**«РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ (КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ)**  
**В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ»**

1. Общие понятия координационной теории (внешняя, внутренняя сфера, ион-комплексобразователь, лиганды, координационное число, дентантность лигандов, заряд центрального атома и комплексного иона).
2. Классификация комплексных соединений: по заряду комплекса, по природе лигандов (аммиакаты, аквакомплексы, карбонилы), по классам (соль, основание, кислота, внутрикомплексное соединение), по числу ядер, по дентантности (хелатные соединения).
3. Номенклатура комплексных соединений: названия лигандов, центрального иона, комплексных катионов и анионов.
4. Изомерия комплексных соединений. Ее виды.
5. Природа химической связи в комплексных соединениях (на основе метода валентных связей). Применение основ теории кристаллического поля для объяснения цветности комплексных соединений. Низкоспиновые и высокоспиновые, внутри- и внешнеорбитальные комплексы. Геометрия комплексных молекулярных частиц (катионов, анионов, молекул). Пара- и диамагнитные комплексы.
6. Первичная и вторичная диссоциация комплексных соединений. Константы нестойкости и устойчивости комплексных соединений. Комплексообразование и растворение малорастворимых веществ.
7. Разрушение и образование комплексов.
8. Гидратация катионов и анионов. Кристаллогидраты. Устойчивость кристаллогидратов. Гидролиз солей и образование аквакомплексов.
9. Хранение комплексных соединений.
10. Экстракция комплексных соединений.

**Вопросы и задачи для самопроверки готовности к коллоквиуму**

1. Чему равен заряд комплексного иона в соединениях:  $K_2[Zn(CN)_4]$ ,  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ?
2. Какие из приведенных соединений относятся к комплексным:  
1)  $NH_4OH$ ; 2)  $Ca(MnO_4)_2$ ; 3)  $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ ; 4)  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ;  
5)  $[Pt(NH_3)_4Cl]$ ?
3. У каких из указанных комплексов комплексобразователем является ион  $Co^{2+}$ :  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$ ;  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ;  $[Co(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ ;  $K_3[Co(CN)_6]$ ;  $K_4[Co(CN)_6]$ ?
4. Какова степень окисления атомов меди и серебра в следующих соединениях:  $K_8[Cu(IO_6)_2] \cdot 7H_2O$ ;  $Na_2[Cu(CN)_4]$ ;  $K_6H_3[Ag(IO_6)_2] \cdot 10H_2O$ ;  $Na_2H[Cu(CN)_6] \cdot 12H_2O$ ;  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$ ;  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ;  $K_4[Co(CN)_6]$ ?
5. Какие из приведенных ранее веществ (вопросы 1 – 4) относятся к ацидо-, аква-, цианокомплексам и аммиакатам?
6. Какие из приведенных ниже комплексов относятся к неэлектролитам:  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ,  $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ,  $K_4[Ni(CN)_6]$ ,  $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ ?



7. Назовите соединения, перечисленные в вопросах 2, 3, 4, 6 по номенклатуре IUPAC.
8. Как называются серная, азотная, фосфорная, угольная кислоты и их соли по номенклатуре комплексных соединений.
9. В чем заключается разница между двойными солями и комплексными соединениями? И есть ли она?
10. Приведите примеры ионизационной, гидратной, координационной, геометрической изомерии комплексных соединений, изомерии связей.
11. Почему тетраэдрический ион  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  парамагнитен, а квадратный ион  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  диамагнитен?
12. Объясните строение линейного комплексного иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  и тетраэдрического иона  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ?
13. Почему комплексный ион меди (II) и золота (III) имеют форму плоского квадрата при координационном числе 4?
14. За счет чего меняется окраска сульфата меди при переходе безводного сульфата в кристаллогидрат из белой в голубую?
15. Безводный сульфат меди легко гидратируется. Сколько моль воды пойдет при гидратации 160 г  $\text{CuSO}_4$  во внешнюю сферу и сколько во внутреннюю?
16. Почему не окрашены растворы, содержащие ионы  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ?
17. Напишите выражение для константы нестойкости следующих комплексных ионов:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
18. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  равны соответственно  $1,8 \cdot 10^{-14}$  и  $3,46 \cdot 10^{-10}$ . Какой из ионов прочнее и почему?
19. Сколько миллилитров 0,1 н раствора  $\text{AgNO}_3$  необходимо для осаждения хлора из 50 мл 0,1 М раствора  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ?
20. В черно-белой фотографии тиосульфат натрия используют для растворения избыточного, незасвеченного при съемке галогенида серебра (при фиксировании снимков). Используя справочные величины констант нестойкости, произведений растворимости рассчитайте, может ли цианид натрия заменить тиосульфат натрия в качестве фиксажа?<sup>1</sup>
22. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  соответственно равны  $8,3 \cdot 10^{-8}$  и  $8,0 \cdot 10^{-22}$ . Объясните, почему иодид серебра ( $\text{ПР}=1,5 \cdot 10^{-16}$ ) не растворяется в водном растворе аммиака, а растворяется в водном растворе цианида натрия.
23. Проанализируйте правомерность следующих утверждений относительно способности металлического серебра взаимодействовать с йодоводородной кислотой:
- 1) в соответствии с положением в ряду напряжений серебро не реагирует с  $\text{HI}$ ;
  - 2) растворение возможно в присутствии кислорода на воздухе;
  - 3) реакция  $2\text{Ag} + 2\text{HI} = 2\text{AgI} + \text{H}_2$  возможна вследствие очень малой растворимости  $\text{AgI}$  ( $\text{ПР}=1,5 \cdot 10^{-16}$ );

<sup>1</sup> Фиксаж растворяет галогенид серебра:  $\text{AgCl} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Cl}^-$

4) взаимодействие с концентрированной HI идет в соответствии с уравнением  $\text{Ag} + 3\text{HI} = \text{H}_2[\text{AgI}_3] + 0,5\text{H}_2$ , причем связывание ионов серебра в прочный комплекс ( $K_{\text{нест.}} = 1,4 \cdot 10^{-14}$ ) снижает электродный потенциал серебра до  $-0,15 \text{ В}$  и оно окисляется ионами водорода;

5) процесс  $\text{Ag} + 3\text{HI} = 3\text{H}_2[\text{AgI}_3] + 0,5\text{H}_2$  идет, так как он термодинамически возможен ( $\Delta G = -32,3 \text{ кДж}$ ).

24. Произойдет ли образование осадка бромида серебра при сливании равных объемов  $0,1 \text{ М}$  растворов бромида калия и дитиосульфатоаргентата (I) натрия, если последний содержит избыток тиосульфата натрия в концентрации  $0,08 \text{ моль/л}$ .  $\text{PP}(\text{AgBr}) = 6 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 3,47 \cdot 10^{-14}$ .

25. Почему растворы нитратов и сульфатов меди, цинка и других d – элементов проявляют кислотные свойства?

26. Почему формулы кристаллогидратов сульфата меди и железа (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , тогда как координационные числа  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{p})}$  и  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{p})}$  равны, соответственно, 4 и 6?

27. При каких температурах кристаллогидраты теряют химически связанную воду, а при каких воду, связанную силами Ван-дер-Ваальса?

28. Почему упаривание растворов с целью проведения кристаллизации солей часто проводят на водяной бане, а не на электрической плитке?

29. Как выделить комплексное соединение из раствора, если оно термически неустойчиво?

30. Какие осушители используются в синтетической практике? Расположите их в порядке возрастания осушающей способности.

31. Синтезируемое вещество реагирует с водой, содержащейся в воздухе. Какие приемы синтеза можно использовать для предотвращения явления гидратации и гидролиза?

32. В чем заключается сходство и различие двойных солей, кристаллогидратов и комплексных соединений?

33. Приведите примеры формул двойных солей, кристаллогидратов и уравнения их диссоциаций.

34. Почему при нагревании всего лишь до  $70-80 \text{ }^\circ\text{C}$  многие твердые кристаллогидраты превращаются в жидкость?

35. Что представляет собой высаливание? В каких случаях оно применяется в неорганическом синтезе?

36. Каковы условия получения мелких и крупных кристаллов солей?

37. Как определить начало кристаллизации при упаривании?

38. Как выделить вещество, если оно плохо кристаллизуется?

39. Каков порядок расчета материального баланса в вашем варианте синтеза?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»**

### **1. Сульфат тетраамминмеди (II)**

На воздухе соль устойчива. При температуре 120 °С она разлагается. При хранении выветривается.

К навеске медного купороса, содержащей около 0,02 моль сульфата меди, медленно добавляйте концентрированный раствор аммиака, содержащий небольшой избыток от стехиометрического количества аммиака, до полного растворения образующегося осадка голубого цвета.

Раствор профильтруйте, прибавьте к нему 10-20 мл этанола и смесь охладите. Если осадок не образуется, добавьте немного сульфата аммония. Темно-синий кристаллический осадок отфильтруйте, промойте сначала спиртом, затем десятью мл смеси спирта с эфиром (в соотношении 1:1) и высушите при температуре 50-60 °С.

Спирт после промывки слейте в банку для слива спиртосодержащих отходов.

Маточный раствор содержит как аммиак, так и токсичную соль меди, поэтому выливать его в раковину без предварительной обработки нельзя. Для обезвреживания раствора в вытяжном шкафу добавьте в раствор мелкоизмельченную соду до прекращения выпадения осадка голубого цвета. Осадок отфильтруйте и перенесите в банку для отходов. Оставшийся раствор вылейте в канализацию при большом разбавлении водой.

#### **Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Что представляет собой осадок голубого цвета?
2. Почему осадок продукта при охлаждении образуется не всегда и приходится добавлять сульфат аммония?
3. Можно ли добавить другую соль аммония?
4. Как нужно хранить продукт?
5. Какова токсичность соединений меди?
6. Каковы меры первой медицинской помощи при отравлениях солями меди?
7. Каковы строение, физические и химические свойства продукта?

### **2. Гидрат сульфата тетраамминмеди (II)**

Поместите в стакан навеску, содержащую 0,02 моль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , осторожно добавляйте небольшой избыток раствора аммиака, помешивая смесь стеклянной палочкой до полного растворения осадка.

В цилиндр вместимостью 100 мл налейте 14 мл спирта. Через капельную воронку под слой спирта введите 10 мл воды, а под слой воды введите приготовленный ранее аммиачный раствор сульфата меди (II):



Через некоторое время образуются крупные темно-синие кристаллы. Если аммиачный раствор меди налить непосредственно в спирт, то получаются мелкие кристаллы. Полученную суспензию кристаллов отфильтруйте на

воронке Бюхнера, отожмите между листами фильтровальной бумаги, высушите при 30-40 °С и перенесите в герметично закрывающуюся склянку.

Если в лаборатории нет капельной воронки, этот опыт можно провести, используя школьный прибор Кирюшкина для получения газов или воронку с насаженной на нее резиновой трубкой.

Обезвреживание маточного раствора проведите так, как указано в работе 1. Спирт после промывки слейте в банку для слива спиртосодержащих отходов. Подготовьте ответы на вопросы, аналогичные вопросам в работе № 1 модуля.

### **3. Хлорид гексаамминникеля (II)**

Материальный баланс удобно проводить на 0,02-0,025 моль продукта. Не забудьте, что исходный реактив может быть кристаллогидратом.

К концентрированному раствору хлорида никеля прилейте в избытке концентрированный раствор аммиака до растворения гидроксида никеля:



Раствор профильтруйте и к фильтрату добавьте отдельными порциями при взбалтывании концентрированный раствор аммиака, насыщенный хлоридом аммония. Через некоторое время отфильтруйте сине-фиолетовый осадок, промойте его небольшим количеством концентрированного раствора аммиака. Соль высушите между листами фильтровальной бумаги.

Всю работу выполняйте в вытяжном шкафу.

Оставшийся маточный раствор обезвредьте по методике, приведенной в предшествующей работе (№ 1).

Подготовьте ответы на вопросы, аналогичные вопросам, приведенным в работе № 1.

### **4. Сульфат гексаамминникеля (II)**

Материальный баланс удобно проводить на 0,02 моль продукта. Не забудьте, что исходный реактив может быть кристаллогидратом.

К концентрированному раствору сульфата никеля прилейте в избытке концентрированный раствор аммиака до растворения гидроксида никеля:



Раствор профильтруйте и к фильтрату добавьте отдельными порциями при взбалтывании концентрированный раствор аммиака, насыщенный сульфатом аммония. Через некоторое время отфильтруйте сине-фиолетовый осадок, промойте его небольшим количеством концентрированного раствора аммиака. Соль высушите между листами фильтровальной бумаги.

Всю работу выполняйте в вытяжном шкафу.

Оставшийся маточный раствор обезвредьте по методике, приведенной в предшествующей работе (№1).

Подготовьте ответы на вопросы, аналогичные вопросам, приведенным в работе № 1 модуля.

## 5. Хлорид гексаамминкобальта (II)

Навеску гексагидрата хлорида кобальта, содержащую 0,02-0,025 моль вещества, растворите в минимальном объеме холодной воды, раствор прокипятите и прибавьте при взбалтывании концентрированный раствор аммиака. В начале выпадает осадок гидроксида, который должен раствориться в избытке аммиака.

Раствор быстро отфильтруйте от осадка, если он не растворился полностью. К горячему раствору прибавьте 10 мл прокипяченного спирта до образования помутнения и смесь охладите.

Выделившийся осадок отфильтруйте и промойте 10 мл спиртового раствора аммиака (смесь 25%-го раствора аммиака и 96%-го спирта в соотношении 1:1), а затем 10 мл прокипяченного спирта. Осадок высушите в вакууме над твердым гидроксидом калия. Выход соли составляет около половины от теоретического.

Спирт после промывки слейте в банку для слива спиртосодержащих отходов.

Обезвреживание маточного раствора проведите так, как указано в работе 1.

### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Для чего исходные растворы соли и спирта надо кипятить?
2. Почему вводить реактивы необходимо под слой прокипяченного спирта?
3. Каково физиологическое действие растворов солей кобальта и меры первой медицинской помощи при отравлении солями кобальта?
4. Как еще можно высушить полученный продукт?
5. Как можно хранить продукт синтеза?
6. Охарактеризуйте строение, физические и химические свойства продукта.

## 6. Дигидроксокарбонат димеди

Реактивы:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  или другие соли меди,  $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Взвесьте медный купорос, содержащий около 0,02 моль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

В фарфоровой чашке смешивайте навеску тонко измельченного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с гидрокарбонатом натрия  $\text{NaHCO}_3$ . Массу гидрокарбоната натрия рассчитайте по уравнению реакции и возьмите на 10-12 % больше.

В стакане нагрейте до кипения около 50 мл воды. Смесь всыпьте небольшими порциями в кипящую воду и быстро перемешайте. При этом после каждой порции наблюдается вспенивание. Следующую порцию смеси вносите после прекращения вспенивания. Содержимое стакана прокипятите 15-20 минут.

В результате образуются основные соли меди переменного состава. При стоянии 10-15 часов в маточном растворе они превращаются в соль состава  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ :



Осадку дайте отстояться, промойте его горячей водой с последующей декантацией, а затем основную соль промойте 5 мл спирта на воронке Бюхнера,

отфильтруйте и высушите между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 80-90 °С.

Спирт после промывки слейте в банку для слива спиртосодержащих отходов.

Обезвреживание маточного раствора проведите так, как указано в работе 1.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему исходную смесь необходимо всыпать в кипящую воду?
2. Зачем смесь кипятят 15-20 минут?
3. Для чего осадок промывают горячей водой?
4. Почему для образования основной соли осадок должен выдерживаться не менее 15 часов?
5. Каково физиологическое действие солей меди?
6. Охарактеризуйте строение, физические и химические свойства продукта.

**7. Гексагидрат хлорида калия-магния**

Реактивы:  $KCl$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

В 25 мл воды растворите навеску  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , содержащую 0,025 моль соли и эквивалентную массу хлорида калия. Раствор профильтруйте и сконцентрируйте, выпаривая его на водяной бане до начала кристаллизации (примерно 80 °С). При охлаждении выпадают кристаллы двойной соли. Если кристаллы не выпадут сразу, не расстраивайтесь. Низкая скорость кристаллизации – общее свойство двойных солей. Перелейте ваш раствор в чашку Петри, подпишите ее, закройте листом бумаги и оставьте на неделю. За неделю в чашке вырастут красивые крупные кристаллы.

Кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера, высушите при комнатной температуре.

Хлорид магния можно заменить другими соединениями магния:  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $MgCO_3$  в эквивалентном количестве, предварительно растворив эти вещества в соляной кислоте.

Если требуется получить очень чистый продукт, синтезированное вещество растворите в малом количестве теплой воды и снова поставьте на кристаллизацию.

Маточный раствор после его разбавления вполне можно использовать как комплексное удобрение для тепличных растений.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Почему упаривание необходимо проводить на водяной бане?
2. Почему двойные соли очень медленно кристаллизуются?
3. Почему сушить продукт синтеза необходимо при комнатной температуре?
4. Какие осложнения могут возникнуть при использовании в качестве исходного реагента карбоната магния?
5. Каковы строение, физические и химические свойства продукта?
6. Какова физиологическая роль ионов калия, магния, хлора?
7. Что произойдет при попадании концентрированной серной или фосфорной кислоты в продукт синтеза?

### 8. Додекагидрат сульфата аммония-хрома (III) (хром-аммонийные квасцы)

Реактивы:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ; 2 н раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

При комнатной температуре приготовьте насыщенный раствор, содержащий 0,01 моль  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , который подкислите серной кислотой. Массу сульфата аммония, содержащую стехиометрическое количество  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , растворите в минимальном объеме воды. Растворы слейте в чашку (или две чашки) Петри, закройте листом бумаги, подпишите, поставьте в место, отведенное в лаборатории для хранения полупродуктов синтеза, и оставьте до следующего занятия.

Кристаллы, выпавшие при стоянии раствора, отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте 1-4 мл ледяной воды, отожмите между листами фильтровальной бумаги и подсушите на воздухе.

Перенесите квасцы для хранения в плотно закрытую склянку.

Маточный раствор после кристаллизации содержит токсичные соли хрома, и выливать его в раковину нельзя. Если раствора образовалось мало, вылейте его сразу в банку для отходов солей токсичных металлов, если раствора много, то его надо обезвредить. Для этого добавьте к маточному раствору раствор аммиака до окончания образования осадка, полученную взвесь прокипятите и отфильтруйте. Содержимое фильтра перенесите в банку для отходов переходных металлов, а конечный маточный раствор вылейте в раковину при большом разбавлении.

#### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Для чего исходный раствор сульфата хрома необходимо подкислять?
2. Почему раствор приходится оставить до следующего занятия?
3. Каково физиологическое действие солей хрома?
4. Почему сушить продукт надо на воздухе и очень недолго?
5. Каково физиологическое действие солей хрома?
6. Каковы строение, физические и химические свойства продукта?
7. В чем отличие двойных солей от комплексных соединений?
8. Что такое квасцы? Какие квасцы вам известны?
9. Можно ли квасцы назвать комплексными соединениями?
10. Как квасцы отличаются по растворимости от составляющих их сульфатов?
11. Как изменяется растворимость квасцов при повышении температуры раствора?
12. Что может происходить с квасцами на воздухе?

### 9. Додекагидрат сульфата калия-хрома (III)

Реактивы:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), этиловый спирт ( $w = 85 \%$ ).

Навеску дихромата калия, содержащую 0,01 моль соли, растворите в 20 мл горячей воды. Раствор отфильтруйте и осторожно прибавьте 2-3 мл серной кислоты.

**Работайте под тягой при опущенных на 2/3 дверцах!**

Кислый раствор перемешайте и постепенно прибавьте по каплям спирт. В конце реакции раствор становится темно-зеленым и не вспенивается при добавлении последних порций спирта. Уравнение реакции:



Раствор нагрейте на плитке с закрытой спиралью (при небольшом нагревании) до удаления запаха уксусной кислоты, образовавшейся при реакции. Затем раствор охладите и оставьте кристаллизоваться, поместив в него кристалл квасцов в качестве затравки.

Выпавшие кристаллы отфильтруйте, промойте минимальным количеством ледяной воды и высушите между листами фильтровальной бумаги. Перенесите соль для хранения в плотно закрытую склянку.

Из маточного раствора можно получить еще некоторое количество кристаллов. Для этого раствор подкисляют серной кислотой, упаривают и оставляют кристаллизоваться.

Если необходимо получить более чистый продукт, выпавшие кристаллы растворите в воде и проведите повторную кристаллизацию.

Обезвреживание маточного раствора осуществляется так же, как и в предыдущей работе.

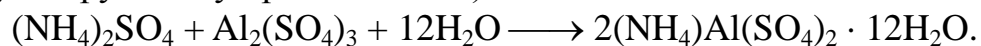
Подготовьте ответы на вопросы, приведенные в работе № 8.

### **10. Додекагидрат сульфата алюминия-аммония (алюмо-аммонийные квасцы)**

Реактивы:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 2 н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Навеску соли, содержащую 0,01 моль  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , растворите в 10 мл горячей воды.

Эквивалентную массу сульфата аммония также растворите в 10 мл воды. Растворы профильтруйте. Фильтраты смешайте в фарфоровой чашке, подкислите серной кислотой до  $\text{pH} = 1$  и упарьте на водяной бане при  $80^\circ\text{C}$  до появления первых следов кристаллов на стенках чашки, или кристаллической пленки на поверхности раствора. Затем раствор охладите до  $15-20^\circ\text{C}$ , помешивая при этом палочкой. Образующийся мелкокристаллический осадок алюмоаммонийных квасцов промойте минимальным количеством ледяной воды (проконсультируйтесь у преподавателя):



Для получения более чистых кристаллов полученную соль можно вновь растворить в избытке воды, подкислить раствор серной кислотой, упарить примерно вдвое и оставить кристаллизоваться, бросив в раствор затравку – кристаллик алюмо-аммонийных квасцов.

С полученных кристаллов слейте раствор, промойте их минимальным объемом ледяной воды, высушите кристаллы непродолжительное время при комнатной температуре и перенесите в плотно закрывающуюся склянку.

Маточный раствор не опасен. После нейтрализации содой его можно слить в раковину, разбавив водой.



### Подготовьте ответы на вопросы:

1. Почему раствор, содержащий смесь исходных солей, необходимо подкислять?
2. Почему продукт плохо кристаллизуется?
3. Почему хранить продукт надо в банке с притертой крышкой?
4. Почему сушить продукт надо на воздухе и недолго?
5. Какие соли называют квасцами?
6. Почему квасцы ранее применяли как кровоостанавливающее средство?
7. Почему квасцы используют для очистки воды? На каких химических свойствах основано их применение?
8. Каково строение, физические и химические свойства продукта?

### Модуль НС-6.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

### Теоретический минимум

Окислительно-восстановительные реакции – широкий класс химических реакций, включающий полный или неполный переход электронов от одних атомов к другим. Одним из первых сформулировал и в дальнейшем широко пропагандировал окислительно-восстановительные реакции (ОВР) как реакции с переносом электронов Л.Е. Писаржевский.

ОВР играют важную роль в природе и технике. Процессы фотосинтеза у растений и дыхание у животных и человека, горение топлива, электрохимические процессы – все это примеры ОВР. При помощи ОВР получают металлы, органические и неорганические вещества, проводят очистку природных и сточных вод, промышленных газовых выбросов и т.п. Будущий учитель должен иметь прочные знания по теории и практике окислительно-восстановительных реакций. В неорганическом синтезе ОВР применяются не менее часто, чем реакции обмена и присоединения. Такого типа реакции используются во всех способах получения простых веществ – металлов и неметаллов, сплавов металлов, получения бинарных соединений (оксидов, галогенидов, сульфидов, гидридов и т.д.) из простых веществ, бинарных соединений элементов, находящихся в более низкой степени окисления. Так, например, металлы чаще всего получают следующими способами: (таблица 2).

Таблица 2

Способ	Примеры	Примечания
Металлотермия	$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$	см. Лабораторную работу модуля НС-7
Восстановление металлов из оксидов водородом	$\text{CoO} + \text{H}_2 = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$	1. Легко восстанавливаются оксиды, в которых энтальпия образования не ниже – 145 кДж/моль связей Ме–О.

		<p>2. Сильно прокаленные крупнокристаллические оксиды восстанавливаются труднее, чем мелкокристаллические.</p> <p>3. Получаемый металл перенасыщается водородом. Все примеси из оксида переходят в металл.</p> <p>4. Продукт, получаемый при <math>T &lt; T_{пл}</math> – губчатый, спеченный.</p> <p>5. В случае многовалентных металлов процесс ступенчатый</p>
Восстановление металлов из галогенидов металлами	$UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2,$ <p>но</p> $UF_4 + Mg -$ <p>реакция возможна, но компактный металл без дополнительного нагревания не получается.</p>	<p>1. Металл с меньшим значением энергии Гиббса образования одного моль связей в галогениде, вытесняет металл с большей <math>\Delta G_f</math> образования моль связей.</p> <p>2. Чаще всего в качестве восстановителей применяют K, Na, Ca.</p> <p>3. Примеси также восстанавливаются и загрязняют продукт.</p> <p>4. Требования к коррозионной стойкости материала реактора очень высоки</p>
Восстановление металлов из галогенидов водородом	$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl$	<p>1. Используют безводный водород.</p> <p>2. Металлы с большим сродством к кислороду загрязняются оксидами.</p> <p>3. Выход метала – высок.</p> <p>4. Примеси также восстанавливаются</p>
Порошковая металлургия	<p>“Сплав” меди с углеродом, “Сплав” меди с железом</p>	<p>Получают композиции, которые неэффективно или нельзя получить другими способами.</p> <p>Этапы: приготовление смеси порошков металлов, прессование смеси, прокаливание (спекание) смеси в токе водорода</p>
Катодное восстановление при электролизе расплавов		s- металлы, алюминий

Катодное восстановление при электролизе растворов	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}^0$ . К – нержавеющая сталь, А – листовой свинец. Электролит – насыщенный раствор сульфата кобальта (II) $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Плотность тока $i_k = 25\text{--}30\text{ А/м}^2$	1. Чаще из водных растворов нитратов, сульфатов, хлоридов. 2. При высоком перенапряжении металла даже для металлов с $E^{\circ} \leq 0$ в ряде случаев выход по току близок к единице. 3. На ртутном катоде из водных растворов можно получить даже амальгамы лития или натрия. 4. Для получения губчатых осадков используют разбавленные растворы простых солей и высокие плотности тока. 5. Для получения плотных мелкокристаллических осадков используют растворы комплексных солей. 6. Для получения плотных металлических покрытий используют комплексные соли и ПАВ
Восстановление металлов порошками более активных металлов	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$	Чаще применяют для малоактивных металлов
Термолиз галогенидов	$2\text{AuCl}_3 = 2\text{Au} + 3\text{Cl}_2$ . Золото, распыленное и нагретое в атмосфере хлора, переносится из более горячей зоны ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в холодную ( $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	Используют при очистке металлов на основе транспортных реакций

Окислительно-восстановительные реакции используют и для получения оксидов. Основными способами получения оксидов в результате ОВР являются способы, приведенные ниже: (таблица 3).

Таблица 3

Способ	Пример	Примечания
1. Высокотемпературное окисление металлов и неметаллов	$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$	
2. Окисление низшего оксида	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	
3. Восстановление оксида металла с более высокой степенью окисления водородом или CO	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	Возможно только при высокой температуре (820 °С) и достаточно большом содержании водяных паров в водороде
4. Восстановление оксида металла, металлом, входящим в состав оксида	$\text{TiO}_2 + \text{Ti} = \text{Ti}_2\text{O}_3$	Если нужен спеченный оксид – беспористая керамика, то перед восстановлением смесь прессуют
5. Окисление металлов кислотами	$3\text{Pb} + 8\text{HNO}_{3(\text{p})} = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	Получают NO, NO <sub>2</sub>
6. Спекание оксидов	$2\text{SnO} + \text{PbO}_2 = \text{Sn}_2(\text{PbO}_2)_2$	

При окислении металлов кислородом, как правило, температура высока. При низкой температуре многие металлы покрыты защитными оксидными пленками. Пример синтеза – получение оксида меди окислением меди кислородом.

Причины редкого использования этого способа следующие:

1. Невозможность использования для получения щелочных и щелочно-земельных металлов из-за образования пероксидов.
2. Трудность конденсации летучих оксидов, таких как ZnO, CdO.
3. Образование защитной пленки оксида (Pt, Ir), устойчивой даже при повышении температуры.
4. Диссоциация термически неустойчивых оксидов при высоких температурах (Ag<sub>2</sub>O, HgO).
5. Частичное разложение высших оксидов и образование смесей (загрязнение WO<sub>3</sub> низшим оксидом WO<sub>2</sub>).

**Теоретические разделы, включенные в коллоквиум  
«ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ»**

1. Основные понятия теории ОВР: «окислительно-восстановительные реакции», «окислитель», «восстановитель», «окисление», «восстановление»".
2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
3. Методы составления уравнений ОВР:
  - а) метод электронного баланса;
  - б) электронно-ионный метод или метод полуреакций, границы его применения.
6. Направление течения ОВР в различных условиях (влияние среды, температуры, концентрации реагентов, растворителя).
7. Использование термодинамических характеристик для расчета окислительно-восстановительных равновесий.
8. Использование диаграмм Латимера, Фроста, Пурбэ для расчета окислительно-восстановительных равновесий.
9. Особенности применения окислительно-восстановительных реакций в неорганическом синтезе.
10. Электрохимические реакции в неорганическом синтезе.

**Типичные задачи и упражнения для самоподготовки и проверки  
готовности к контролю знаний по теме**

**Возможность протекания реакций**

1. На примере реакций восстановления перманганата калия сульфитом натрия в различной среде, влияния температуры на равновесие реакции синтеза аммиака из простых веществ, влияния степени разбавления и активности восстановителя на восстановление серной кислоты покажите влияние условий на направление ОВР.
2. Используя таблицу стандартных электродных потенциалов, выберите для следующих ОВ пар:  
 $I_2 / 2I^-$ ;  $O_2 / H_2O_2$ ;  $H_2O_2 / H_2O$ ;  $CrO_4^{2-} / 2Cr^{3+}$ ;  $PO_4^{3-} / P$ ;  $Ag^+ / Ag$ 
  - а) окислители;
  - б) восстановители.
3. Рассчитайте, как изменится потенциал системы  $SO_4^{2-} / SO_3^{2-}$  при изменении pH раствора для значений  $C_9(SO_4^{2-}) = 0,1$  моль/л;  $C_9(SO_3^{2-}) = 0,1$  моль/л; pH = 0, 2, 4, 7, 9, 10.
4. Пользуясь стандартным  $\Delta G^\circ_{298}$  образования кристаллических веществ,

Вещество	GeO	GeO <sub>2</sub>	SnO	SnO <sub>2</sub>	PbO	PbO <sub>2</sub>
$\Delta G^\circ_{298}$ , кДж/моль	-248	-572,4	-254,4	-519,9	-188,6	-2191

по результатам изменения свободной энергии реакций  $\Delta G^{\circ}_{298}$  диспропорционирования определите направления течения в стандартных условиях реакций:



По результатам вычислений сделайте вывод, какие степени окисления устойчивы для германия, олова, свинца.

5. Как влияют такие характеристики металла, как энергия сублимации, энергия гидратации ионов на величину равновесного электродного потенциала?

### Гальванические элементы и коррозия

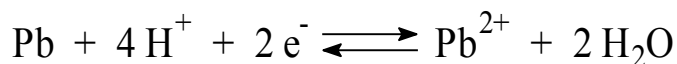
6. Нарисуйте схематическое изображение гальванического элемента, схема которого имеет вид:



Что означает двойная черта в схеме элемента?

7. Что такое диффузионный потенциал, как он устраняется?

8. Используя уравнение Нернста, рассчитайте значение равновесного потенциала электрода, на котором протекает реакция, описываемая уравнением:



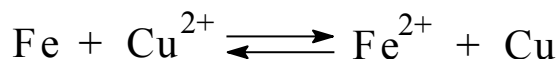
Справочные данные: активность иона  $\text{Pb}^{2+}$  равна 0,1 моль/л;  $\text{pH} = 10$ .

При решении задачи не забудьте, что активности твердых веществ и воды входят в значение стандартного потенциала.

9. Какие реакции протекают в  $\text{Zn} - \text{Ag}$ ;  $\text{Zn} - \text{Mn}$  сухих элементах? Какой из этих элементов в одинаковых условиях является более мощным?

10. Какие процессы протекают в свинцовом аккумуляторе при зарядке и разрядке?

11. Рассчитайте стандартные значения ЭДС элемента, в котором установилось равновесие:



$$\Delta G_{\text{обр.}}(\text{Cu}^{2+}) = 60,3 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{\text{обр.}}(\text{Fe}^{2+}) = 84,8 \text{ кДж/моль}.$$

12. Вам крайне необходимо получить постоянный ток, но под рукой нет ни выпрямителя, ни аккумулятора, ни сухого элемента, только химические стаканы, дистиллированная вода, весы и разновесы, кристаллический медный купорос, листовой асбест, пластилин, скальпель, медная проволока.

Можно ли из этих материалов создать гальванический элемент? Если да, то схематично изобразите его. Пренебрегая поляризационными явлениями, рассчитайте Э.Д.С. собранного вами элемента. Как он называется?

13. В чем заключается сущность электрохимической коррозии? Разберите на примере коррозии железа, находящегося в контакте с медью, коррозию как с водородной, так и с кислородной деполяризацией.

14. В чем заключается механизм коррозирующего действия блуждающих токов?

15. Охарактеризуйте сущность катодной и анодной защиты металла. Покажите на примерах коррозии оцинкованного и луженого железа.

16. Какие из перечисленных ниже металлов являются коррозионно стойкими и почему: медь, золото, железо, серебро, алюминий, магний, никель, хром, тантал, свинец, кальций?

### **Электролиз. Законы Фарадея. Поляризационные явления.**

#### **Перенапряжение**

17. В чем заключается принципиальное различие между процессами, осуществляемыми в электролизерах и в гальванических элементах?

18. В чем состоит сущность концентрационной и химической поляризации?

19. Что такое "напряжение разложения"?

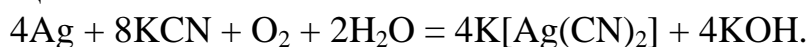
20. Металлы: Ni; Cd; Cr; Zn; Sn имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, т.е. в ряду напряжений находятся левее водорода. Как же тогда удастся проводить с высоким выходом по току такие широко распространенные процессы электроосаждения металлов, как электролитическое хромирование, цинкование, кадмирование, никелирование, лужение? Напишите примеры уравнений химических реакций, протекающих при перечисленных выше процессах.

21. Что такое гальваностегия, гальванопластика, электрохимическое рафинирование, катодное и анодное травление металлов, электрохимическая полировка, электрохимическая обработка металлов?

22. Определите растворимость хлорида серебра, если потенциал системы, состоящей из серебряного электрода, опущенного в раствор хлорида натрия с концентрацией ионов хлора, равной 1 моль/л, и осадком хлорида серебра, оказался равным 0,222 В.

23. В каком направлении пойдет реакция  $\text{Cu}^{2+} + \Gamma^-$ , если  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,159 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{I}_2/\Gamma^-) = 0,54 \text{ В}$ ,  $\text{PP}(\text{CuI}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ? Ответ подтвердите вычислением  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})$ .

24. Серебро в присутствии цианида калия может окисляться кислородом по уравнению реакции:



Вычислите  $E^\circ(\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)$ , если  $E^\circ(\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2) = 0,391 \text{ В}$ , концентрация KCN равна 0,1 моль/л,  $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1,2 \cdot 10^{-21}$ .

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА**

### **«ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ»**

#### **1. Восстановление кремния магнием**

Кремний может быть кристаллическим и аморфным. Кристаллический кремний обладает сильным металлическим блеском, хрупкий,  $t_{\text{пл.}}$  около  $1410^\circ\text{C}$ . Плотность –  $2,3 \text{ г/см}^3$ . Аморфный кремний – порошок бурого цвета, растворяется в расплавленных металлах. Он химически более активен, чем

кристаллический. Кристаллический кремний получают восстановлением оксида кремния (IV) алюминием или цинком.

Смешайте 3 мас. ч. оксида кремния (IV) с 1 мас. ч. магния. Смесь тщательно разотрите, поместите в пробирку из тугоплавкого стекла, которую закрепите в лапке штатива над листом железа (работайте в вытяжном шкафу!). Сначала всю пробирку нагревайте пламенем спиртовки, а затем сильно нагревайте дно. Реакция протекает с выделением большого количества теплоты.

По окончании реакции пробирку с содержимым охладите и осторожно разбейте молотком через тряпку так, чтобы не разлетелись мелкие частицы реакционной смеси. Продукты реакции, состоящие из кремния, оксида магния и некоторого количества силицида магния, залейте раствором соляной кислоты (работайте в вытяжном шкафу!). При этом может выделяться смесь силана и дисилана, которая вспыхивает на воздухе. По окончании реакции раствор слейте и для полного удаления магния и оксида магния добавьте соляную кислоту. Смесь нагревайте в химическом стакане на электроплитке с закрытой спиралью 1-1,5 ч, а затем охладите и слейте раствор. Полученный аморфный кремний промойте декантацией водой.

Для очистки кремния от  $\text{SiO}_2$  смесь перенесите в чашку из стеклоуглерода, смочите водой, прилейте плавиковую кислоту и 1 ч нагревайте на слабом огне. Затем реакционную массу разбавьте водой (1:4) и осторожно прилейте концентрированную серную кислоту. Раствор выпарьте до появления тумана, прилейте воды, кремний отфильтруйте и высушите.

### **Приготовьте ответы на вопросы:**

1. Какие реакции протекают при восстановлении оксида кремния магнием?
2. Какие причины могут привести к снижению выхода кремния?
3. Какие процессы могут происходить при обработке продуктов реакции соляной кислотой?
4. Какие из силанов самовоспламеняются на воздухе?
5. Что представляет собой туман, образующийся при выпаривании реакционной смеси?
6. Почему аморфный кремний отмывают водой?
7. Каковы строение, физические и химические свойства аморфного кремния?
8. Для чего используют кремний?
9. Можно ли использовать полученный вами кремний в полупроводниковой и компьютерной промышленности?
10. Как получают технический и особо чистый кремний в промышленности?

## **2. Восстановление свинца из оксида свинца (II)**

Ход работы. Оксид свинца (II)  $\text{PbO}$  высушите в сушильном шкафу при  $100^\circ\text{C}$ . Уголь прокалите в железном тигле, закрытом крышкой. Тщательно перемешайте 5 г  $\text{PbO}$  и 0,5 г мелко растертого древесного угля. Смесь поместите в фарфоровый тигель, засыпьте углем, тигель закройте крышкой и прокалите в муфельной печи при  $800^\circ\text{C}$ . Через 10-15 мин содержимое тигля перемешайте



угольным стержнем и снова прокалите 30 мин. Восстановленный свинец находится в тигле в расплавленном состоянии. Вылейте его на керамическую пластинку. Обрадуется слиток металла. Для получения гранулированного свинца расплавленный металл выливают в воду с высоты 10 см.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Какие химические процессы лежат в основе синтеза?
2. Какова техника безопасности при выполнении синтеза?
3. Какова величина  $\Delta G_r$  реакции, лежащей в основе синтеза?
4. Какова токсичность свинца и его соединений?
5. Каковы химические свойства свинца?
6. Во сколько раз плотность свинца больше плотности алюминия и железа?
7. Как себя ведет свинец во влажном воздухе? Составьте уравнение соответствующей химической реакции.
8. В ряду напряжений свинец расположен до водорода. Почему же он устойчив к действию воздуха?
9. Почему свинец не растворяется в разбавленной серной и соляной, но растворяется в концентрированных соляной и серной кислотах?
10. Какими другими способами можно получить свинец? Как его получают в промышленности?

**3. Восстановление меди из сульфата меди**

Кристаллогидрат сульфата меди (II) разотрите в порошок, поместите в фарфоровую чашку и нагрейте на песчаной бане до 200-220 °С, постоянно перемешивая. Полученный белый порошок разотрите в ступке и поместите в сухую, плотно закрывающуюся склянку. Смещайте 2 г безводного сульфата меди (II) с 2,5 г карбоната натрия и 0,6 г угля

Все вещества должны быть тонко растертыми в порошок и сухими.

Смесь перенесите в тигель, засыпьте сверху тонким слоем угля и 15-20 мин нагревайте в вытяжном шкафу на спиртовке при температуре 250-300 °С. Затем тигель накройте крышкой и прокалите в муфельной печи при 900 °С. После восстановления меди тигель охладите и извлеките медь.

**Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Какие химические процессы лежат в основе синтеза?
2. Почему перед прокаливанием смесь надо нагревать?
3. Какова техника безопасности при выполнении синтеза?
4. Какова величина  $\Delta G_r$  реакции в стандартных условиях и при условиях синтеза?
5. Каковы строение, физические и химические свойства сульфата меди и меди? Составьте соответствующую структурно-логическую схему.
6. Какими другими способами можно получить медь в лаборатории, как её получают в промышленности?

#### **4. Получение меди из раствора сульфата меди**

Приготовьте 20 мл насыщенного раствора сульфата меди (II) и добавьте небольшой избыток цинка (гранулы или пыль). Нагрейте суспензию почти до кипения и продолжайте нагревать до обесцвечивания раствора. Охладите реакционную смесь. Раствор сульфата цинка слейте в банку. Непрореагировавший гранулированный цинк промойте и соберите. Осадок меди и остаток цинка (если цинк был порошкообразным) залейте нагретым разбавленным раствором серной кислоты (в вытяжном шкафу). После растворения цинка раствор снова слейте в банку для сульфата цинка. Оставшуюся медь промойте 5%-м раствором серной кислоты, а затем горячей водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус. Порошок меди отсосите, промойте 5 мл спирта и высушите между листами фильтровальной бумаги. Медь хранят в плотно закрытой банке.

#### **Подготовьте ответы на вопросы:**

1. Зачем в процессе синтеза добавляют избыток цинка?
2. Как можно утилизировать отходы синтеза?
3. Каково физиологическое действие солей меди?
4. Какие дозы соединений меди опасны для организма человека?
5. В чем заключается повышенная опасность соединений меди для младших школьников и дошкольников? Почему в одной из российских школ школьнику удалось убедить, учащихся младших классов, что медный купорос и есть одно из тех самых волшебных веществ, которым пользовался Гарри Поттер?
6. Каковы строение, физические и химические свойства меди и сульфата меди. Составьте структурно-логическую схему, отражающую химические свойства меди.
7. Какими другими способами можно получить медь в лаборатории, как её получают в промышленности?

### **Модуль НС-7. СИНТЕЗ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ**

#### **Теоретический минимум**

Реакции с участием твердой фазы находят широкое применение в науке и технике. Химик–синтетик должен знать особенности строения веществ в твердом агрегатном состоянии, их классификацию, классификацию типов реакций с участием твердой фазы, уметь оценивать их термодинамику, иметь представление о механизме, энергии активации и других кинетических особенностях таких реакций, знать практические особенности синтезов с участием твердой фазы.

#### **7.1. Твердое тело**

Прежде всего, нам необходимо для себя определить, какие вещества мы будем называть твердыми.

Для обычного человека, не химика, твердым является такое тело, которое может проникать в другие, менее твердые тела. Кроме того, о твердые тела можно больно удариться. С научной точки зрения твердость тела оценивается как сопротивление поверхностных слоев тела местным деформациям. Существуют различные шкалы оценки твердости тел: безразмерные относительные шкалы Мооса и Хрущева, абсолютные шкалы твердости Бринелля, Виккерса и др., в которых твердость оценивается по величине напряжения, вдавливающего в объект шарик из более твердого материала ( $\text{кг/мм}^2$ ) [44, т. 5]. Так, например по Моосу, твердость всех веществ сравнивают с твердостью десяти веществ:

- |   |  |
|---|--|
| 1) тальк $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 6) полевой шпат $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  |
| 2) гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                   | 7) кварц $\text{SiO}_2$                      |
| 3) кальцит $\text{CaCO}_3$  | 8) топаз $\text{SiO}_4\text{Al}_2\text{F}_2$ |
| 4) флюорит $\text{CaF}_2$   | 9) корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$            |
| 5) апатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_2$                      | 10) алмаз $\text{C}$                         |

При этом твердость вещества характеризуется номером и является безразмерной. Если вещество А царапает кальцит, а само царапается кристаллом флюорита, то его твердость по Моосу имеет значение от 3 до 4.

Такая точка зрения на твердость тел вполне имеет право на существование. Однако условием сравнения веществ по вышеуказанным способам является одинаковая скорость царапания или падения шарика. Иначе и нельзя, ведь сравнительная твердость объектов сильно зависит от скорости входа объекта в объект. О “мягкую” воду можно очень сильно удариться, если падать с высоты, с ее помощью можно резать пласты угля, бетон и другие очень “твердые” тела.

Химики, как и физики, обычно для оценки степени твердости вещества используют стандартный подход к определению агрегатного состояния веществ, то есть оценивают для атомных и молекулярных частиц, составляющих вещество:

- характер движения (ХД);
- степень взаимодействия между частицами (СВМ) в сравнении со степенью взаимодействия внутри (СВВ);
- расстояние между частицами (РМЧ) в сравнении с размером частиц (РЧ).

В газовой фазе молекулы или атомы вещества находятся в хаотическом неупорядоченном движении, имеют сразу несколько степеней свободы: поступательную, колебательную, вращательную. Расстояние между частицами (РМЧ) многократно превышает собственные размеры частиц (РЧ).

В жидкой фазе молекулы, ионы или атомы двигаются как свободно, хаотично, так и образуют ассоциаты, внутри которых движение частиц упорядоченное, колебательное. Внутри ассоциатов расположение частиц относительно друг друга упорядоченное (“ближний порядок”). Степень

взаимодействия между частицами, образующими жидкую фазу, невысока. Это ион-ионные, водородные, ион-дипольные, ван-дер-ваальсовы (диполь-диполь, диполь-индуцированный диполь, мгновенный диполь-мгновенный диполь) взаимодействия. РМЧ несколько больше, чем длины химических связей внутри частиц РЧ.

В твердом состоянии частицы твердого вещества имеют пониженную энергию, их движение относительно друг друга затруднено, двигаться они могут только колебательно. Относительно друг друга частицы твердого тела могут располагаться упорядоченно, образуя кристаллическую решетку кристаллического твердого тела (“дальний” порядок). Вместе с тем, может наблюдаться и частичное нарушение дальнего порядка, появление малоструктурных зон, хаотичная ориентация микрозон с ближним порядком относительно друг друга, то есть образование аморфных веществ.

Степень взаимодействия между частицами может быть разной в зависимости от типа связей внутри твердого вещества и типа кристаллической решетки. Для кристаллов с атомным, ионным или металлическим типом решетки (алмаз, фосфат магния, кальций), для аморфного вещества с прочными ковалентными или ионными связями (стеклографит, стекло) степень взаимодействия элементов решетки очень велика. Степень взаимодействия для молекулярных кристаллов мала. Расстояние между частицами твердого вещества сравнимо с размерами самих частиц. Это, как правило, доли и единицы нанометров. Таким образом, к твердым веществам мы будем относить как кристаллические, так и аморфные твердые вещества.

Ниже (таблица 4) приведены обобщенные характеристики веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях.

Таблица 4

Агрегатное состояние	Газ	Жидкость	Твердое тело
Характер движения частиц	хаотическое	и хаотическое, и упорядоченное	упорядоченное (колебательное)
Степень взаимодействия	нет	$СВМ \gg СВВ$	$СВМ \leq СВВ$
Расстояние между частицами	$РМЧ \gg РЧ$	$РМЧ \geq РЧ$	$РМЧ \approx РЧ$

## 7.2. Особенности структуры твердых кристаллических тел

### 7.2.1. Типы решеток

Обычно используются два типа классификации кристаллических веществ. Ведущей является классификация по типу химической связи. В соответствии с этим выделяют вещества с атомной, ионной, металлической, молекулярной решетками и полимерные вещества.

Второй способ классификации – по типу симметрии. Е.С. Федоровым выделено 230 форм кристаллов, объединенных в 32 класса. Примерами могут служить такие кристаллические системы, как кубическая, тетрагональная, орторомбическая, гексагональная, моноклинная, триклинная, ромбоэдрическая. Как правило, чем проще формула вещества, тем выше симметрия его кристалла

и наоборот. Причина такого поведения – плотность упаковки. Чем она выше, тем более устойчива и вероятна структура кристалла.

Ниже (таблица 5) приведены типичные виды кристаллов с разным типом связи.

Таблица 5

Тип связи	Тип решетки	Коорд. числа	Тип решетки	Кристалл
Ковалентная	Атомная	Невысокие 4 4	По гибридизации	C(алмаз), SiO <sub>2</sub>
Металлическая	Атомно-металлическая	Высокие 12 12 12	Куб. гранецентрированная Куб. объемноцентрированная Гексагональная	Cu Fe Mg
Ван-дер-Ваальсова	Молекулярная	Высокие	Гексагональная Куб. объемноцентрированная	H <sub>2</sub> , He Ar, I <sub>2</sub>
Водородная	Молекулярная	Низкие, например, 4	По типу гибридизации sp <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O

По характеру межатомных (межионных) расстояний в твердых телах различают островные, цепные, слоистые и координационные структуры.

Примеры веществ с различной структурой приведены ниже. (таблица ☺)

Таблица 6

Характер организации	Структура			
	островная	цепная	слоистая	координационная
Атомная решетка		A <sub>∞</sub>	A <sub>2∞</sub>	A <sub>3∞</sub>
Молекулярная решетка	S <sub>8</sub> , SF <sub>6</sub> K <sub>2</sub> [SiF <sub>6</sub> ]	Se, Te –	графит FeCl <sub>3</sub>	C, SiO <sub>2</sub>
Ионная решетка	–	–	–	NaCl, FeO
Металлич. решетка				Cu, Fe и др.
Полимер		карбин	P (красн.)	P (черный)

Структура вещества сильно влияет на его реакционную способность. Белый фосфор с островным строением молекулярной решетки более реакционноспособен, чем красный фосфор со слоистой структурой и, тем более, чем черный фосфор с трехмерной структурой. Более подробно о структурах твердых тел можно узнать в пособиях [1, 5].

### 7.2.2. Дефекты твердых тел

На физические и химические свойства твердых тел сильно влияет наличие примесей и дефектов структуры.

Чистые твердые вещества химически менее активны, чем вещества, содержащие примеси. Так, например, чистый цинк практически не растворяется в соляной, уксусной и разбавленной серной кислоте, т.е. по химической пассивности приближается к меди. Те же химические свойства цинка, которые мы обычно наблюдаем, относятся к техническому цинку, содержащему различные примеси менее активных элементов. Это приводит к образованию коррозионных гальванопар на поверхности цинка и ускорению его растворения в кислотах.

Примеси также влияют и на физические свойства веществ. Хрестоматийным стал пример того, что широкое применение титана в технике сдерживалось предположением о том, что он является хрупким, непластичным, трудно обрабатываемым металлом. Оказалось, что все это характеризует титан, содержащий неметаллические примеси, тогда как более чистый титан – металл пластичный, ковкий, легко обрабатывается механически.

На физические и химические свойства сильно влияет наличие дефектов строения реальных кристаллических тел.

Так, например, прочность твердых тел всегда меньше теоретической. Химическая активность веществ не всегда одинакова, даже если их состав одинаков.

Условия образования монокристаллов вещества не всегда реализуются. Нередко кристаллизация начинается одновременно во многих точках пространства, мелкие кристаллы растут хаотично ориентированно относительно друг друга до соприкосновения с поверхностью соседних кристаллов. Поэтому реальный поликристалл, например, металла, нередко изотропен и состоит из мелких монокристаллов (зерен) размером  $\cong 10^{-8}$  м или кристаллитов (сростков зерен металла). Деформация металла, его коррозия начинается по границе между зернами. Поэтому, если надо увеличить прочность и химическую пассивность кристаллического вещества, желательно либо медленно выращивать монокристалл, либо уменьшать размер зерен, получая аморфный или “стеклообразный металл” методами порошковой металлургии с последующим прессованием порошка при нагревании.

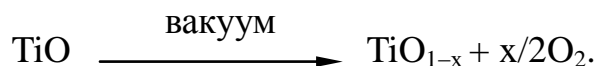
Даже если все вещество представляет собой один огромный монокристалл, его прочность и химическая устойчивость ниже возможных значений из-за дефектов кристаллической решетки.

Обычно выделяют следующие типы дефектов:

1. Дефекты по Френелю (структуры смещения), представляющие собой выход части атомов в междоузлия с образованием двух дефектов – “дырки” и “атома внедрения”.

2. Дефекты по Шотки (структуры разрыхления), представляющие собой перемещение части атомов на поверхность с возможным последующим их

уходом с поверхности в газовую или жидкую фазу. При этом вакансии в узлах решетки (дырки) мигрируют в глубь кристалла. Наиболее легко такие дефекты образуются при высокой температуре, особенно, если при этом газовая фаза над поверхностью кристалла удаляется и создается вакуум. Практически все оксиды с атомной или ионной решеткой имеют такие дефекты и по сути являются бертоллидами. Например, оксид титана (II) может содержать до 15% узлов решетки не занятых атомами Ti или O:



Известны также так называемые краевые дефекты. Обо всех типах дефектов более подробно можно прочитать в пособиях [10; 11; 18; 40; 42; 43].

Число дефектов (дислокаций) достигает  $10^8 / \text{см}^3$ , вокруг них возникают упругие напряжения, снижающие прочность, увеличивающие скорость коррозии, изменяющие электрические (п/п), магнитные, термодинамические, адсорбционные свойства вещества. Наличие дефектов значительно повышает реакционную способность вещества. Поэтому задача синтетиков состоит в том, чтобы либо добиваться уменьшения числа дислокаций, либо, наоборот, создавать условия для их образования.

### 7.2.3. Постоянство состава и структуры твердых веществ

Постоянство состава и структуры твердых веществ по ряду причин достигается трудно.

Одной из причин является полиморфизм (аллотропия для простых веществ) – способность вещества образовывать несколько кристаллических модификаций:



Это приводит к необходимости точно выдерживать температурный режим синтеза.

Другой причиной является явление изоморфизма, т.е. кристаллизации различных веществ, близких по природе, радиусам и свойствам составляющих их атомов, в одной кристаллической решетке. Так, например, очень трудно разделить изоморфную смесь ниобата и танталата калия  $\text{K}_3\text{NbO}_4$  и  $\text{K}_3\text{TaO}_4$ . Радиусы атомов Nb и Ta практически одинаковы, это металлы одной подгруппы с одинаковым строением валентных электронных уровней и, следовательно, с практически одинаковыми химическими свойствами танталат- и ниобат-анионов.

Понятие «изоморфный» не следует путать с близким понятием «изоструктурный». Изоструктурными являются вещества со сходными кристаллическими решетками, но разными размерами атомов и химическими свойствами. Так, например, и Be, и Os кристаллизуются в плотнейшей гексагональной упаковке, однако из-за большой разницы в размерах и плотностях в обычных условиях растворов не образуют. Растворы этих

металлов друг в друге можно получить только в условиях низкой гравитации, например, на орбитальной станции.

И, наконец, мы уже говорили о “бертоллидном” характере большинства многих твердых веществ, чей состав зависит как от условий, так и от метода получения.

#### 7.2.4. Аморфное состояние твердого вещества

В аморфных телах ковалентными связями соединяются структурные единицы (обрывки цепей, сеток, фрагментов трехмерного каркаса), принимающие самую причудливую форму и любые положения, что исключает их плотнейшую укладку. Вместо кристаллизации с “дальним порядком” наблюдается неупорядоченное структурирование. При высокой температуре в расплавах образуются стекла, при низкой температуре в растворе образуются гели.

Вторая форма аморфных веществ, т.н. супермелкокристаллическое состояние, реализуется в том случае, если в аморфном осадке или стекле есть центры, вокруг которых наблюдаются зачатки кристаллических решеток из нескольких десятков или сотен атомов (ближний порядок), но эти зачатки хаотично ориентированы относительно друг друга, поэтому ближнего порядка нет<sup>1</sup>.

#### 7.3. Термодинамика реакций с участием твердой фазы

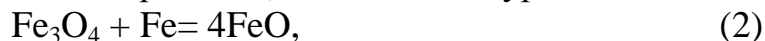
Условием возможности осуществления реакций с участием твердой фазы по-прежнему является  $\Delta G_T$  реакции  $\leq 0$ . Для чисто твердофазных реакций изменение энтропии в ходе реакции невелико, близко к нулю, поэтому с достаточной для синтетика точностью оценивать возможность протекания таких реакций можно по величине  $\Delta H_T$  реакции.

Для приближенной оценки  $\Delta G_T$  твердофазных реакций используют метод Темкина и Шварцмана. Согласно этому методу,  $\Delta_r G$  реакции вычисляется по формуле:

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2) \dots \dots \dots (1)^2,$$

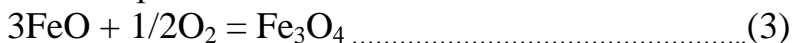
где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  – коэффициенты в уравнении  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T - \Delta c T^2$ , выражающем изменение теплоемкости в ходе перехода от чистых реагентов к продуктам реакции.

**Пример 1.** Возможна ли реакция, описываемая уравнением:



при эквимольном соотношении реагентов?

Находим, что для реакции

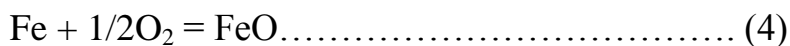


$\Delta_r G(3) = -312 + 12,3 \cdot 10^2 T$ , а для реакции

<sup>1</sup> Выделена Л.А. Лебедевым и И.В. Гребенчиковым.

<sup>2</sup> Здесь и ниже индекс г означает сокращение слова reaction, индекс f – сокращение слова function.



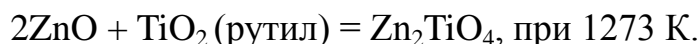


$$\Delta_r G(4) = -263,6 + 6,5 \cdot 10^{-2} T.$$

Очевидно, что  $\Delta_r G(2) = \Delta_r G(4) - \Delta_r G(3)$ , то есть  $\Delta_r G(2) = 48,4 - 5,8 \cdot 10^{-3} T$ .

Если пренебречь процессами растворения веществ в друг друга, из условия  $\Delta_r G \leq 0$  получим  $48,4 - 5,8 \cdot 10^{-2} T \leq 0$ , откуда  $T \geq 833 \text{ К}$ . Таким образом, образование FeO из Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe возможно только при температуре выше 833 К.

**Пример 2.** Используя метод Темкина, оцените  $\Delta_r G_T$  твердофазной реакции:



Рассчитаем все параметры уравнения Темкина. Исходные данные возьмем из справочника физико-химических величин [27]:



Результаты расчетов приведены ниже (таблица 7).

Таблица 7

	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Результат
	Вклад каждого компонента реакционной смеси			
$\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж	$2 \cdot (-350,62)$	$1 \cdot (-943,9)$	$1 \cdot (-1647)$	-2,6 (-2600 Дж/моль)
$S_r^\circ$ , Дж/К	$2 \cdot 43,64$	$1 \cdot 50,33$	$1 \cdot 143,1$	+5,5
a	$2 \cdot 48,99$	$1 \cdot 75,19$	$1 \cdot 166,61$	- 6,57
$b \cdot 10^3$	$2 \cdot 5,10$	$1 \cdot 1,17$	$1 \cdot 23,18$	11,80
$c \cdot 10^5$	$2 \cdot 9,12$	$1 \cdot 18,2$	$1 \cdot 32,17$	4,27
$M^0$				0,68
$M_1 \cdot 10^{-3}$				0,37
$M_2 \cdot 10^{-5}$				0,33

Подставим полученные данные в уравнение Темкина:

$$\Delta_r G_{1273}^\circ = -2600 - 1273 \cdot 5,5 - 1273 \cdot (-6,57 \cdot 0,68 + 11,8 \cdot 0,37 - 4,27 \cdot 0,33 \cdot 10^{-2}) \cong -7690 \text{ Дж} = -7,69 \text{ кДж}.$$

Быстрый приближенный расчет можно осуществить по правилу Неймана-Коппа согласно уравнению

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{298} - T \Delta_r S_{298}.$$

Так как при этом предполагается, что теплоемкость  $C_p$  системы в ходе реакции является постоянной величиной, что далеко не так, это уравнение не пригодно для точных расчетов  $\Delta_r G$ , но направление реакции, возможность ее осуществления можно предсказать. Ошибка при этом может достигать 25-30 %, поэтому уравнением можно пользоваться, если модуль расчетного значения  $\Delta_r G$  не меньше, чем 10 кДж/моль.

**Пример 3.** Для вышеприведенной реакции  $\text{ZnO} + \text{TiO}_2 \dots$

$$\Delta_r G_{1273} = -2600 - 1273 \cdot 5,5 = -9600 = -9,6 \text{ кДж/моль}.$$

Ошибка расчета составляет  $[-9,6 - (-7,9)] \cdot 100 \% / 7,69 = 25 \%$ . Таким образом, для оценки возможности протекания этой реакции приближенный метод вполне применим.

**Пример 4.** Оцените возможность протекания реакции, описываемой уравнением:

$$\text{PbZrO}_3 + \text{TiO}_2 = \text{PbTiO}_3 + \text{ZrO}_2, \text{ если}$$

	$\text{PbZrO}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{PbTiO}_3$	$\text{ZrO}_2$
$-\Delta H^\circ_{298}, \text{ кДж/моль}$	1290	943,9	1144,7	1097,5
$S^\circ_{298} \text{ Дж/моль}$	152,0	50,3	153,8	50,4

$\Delta H$  реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H^\circ_{298} (\text{продуктов}) - \sum \Delta_f H^\circ_{298} (\text{реагентов}), \quad (5)$$

согласно которому  $\Delta_r H = -8,3 \text{ кДж/моль}$ .

Аналогично изменение энтропии реакции  $\Delta_r S$  рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r S = \sum \Delta_f S_{\text{прод.}} - \sum \Delta_f S_{\text{реаг.}}, \quad (6)$$

согласно которому  $\Delta_r S = 1,85 \text{ кДж/моль}$ . Получив значения  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$ , найдем по формуле Неймана  $\Delta_r G = -8,3 - (-8,8 \cdot 10^{-9} \cdot 273) = -5,9 \text{ кДж}$ , то есть реакция с точки зрения термодинамики возможна уже при нормальных условиях.

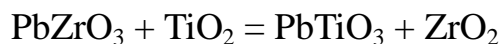
Помимо  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$  реакции с точки зрения термодинамики характеризует также величина константы равновесия  $K_p$ . Можно однозначно утверждать, что если  $K_p$  больше  $10^3$ , то прямая реакция практически необратима, и, наоборот, если  $K_p$  меньше  $10^{-3}$ , то реакция почти нацело смещена в сторону реагентов и практически не протекает в предлагаемых условиях.  $\Delta_r G$  и  $K_p$  реакции связаны между собой выражением  $\Delta_r G = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -19,1 \cdot T \cdot \lg K_p$ .

**Пример 5.** Рассчитайте значение  $K_{p1000}$ , если при 1000 К  $\Delta_r G$  реакции равно  $-191 \text{ кДж}$  ( $-191000 \text{ Дж}$ ).

$\lg K_p = -(-191100)/(19,1 \cdot 1000) = 10$ , отсюда  $K_p = 10^{10}$ . Таким образом, при 1000 градусах Кельвина реакция очень сильно смещена в сторону продуктов и практически является необратимой.

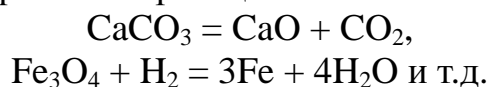
#### 7.4. Кинетика реакций с участием твердой фазы

Выше мы рассматривали возможность протекания при комнатной температуре реакции



и пришли к выводу что реакция с точки зрения термодинамики возможна уже при нормальных условиях, так как  $\Delta G = -5,9 \text{ кДж}$ . Однако реально эта реакция при нормальных условиях не протекает. Она начинается только при достаточно сильном нагревании реакционной смеси. Причина заключается в том, что при низких температурах твердые вещества имеют слишком малый запас собственной энергии. Ее не хватает на то, чтобы преодолеть силы связи между частицами решетки твердого вещества и осуществить направленное перемещение атомов в реакционном пространстве. Даже сильно экзотермические реакции саморазвивающегося высокотемпературного синтеза

требуют сильного нагревания хотя бы части реакционной смеси. Можно без ошибки полагать, что подавляющее большинство чисто твердофазных реакций имеет высокие энергии активации. Высокие энергии активации имеют и многие реакции, в которых твердая фаза является единственной фазой<sup>1</sup>. Так, например, только при нагревании протекают реакции:



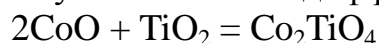
Невысокие энергии активации имеют ионные реакции в растворах, однако этому они обязаны процессам гидратации ионов.

Механизмы реакций между твердыми веществами сложны и далеко не во всех случаях изучены. Известные механизмы включают различные процессы массопереноса, в т.ч.:

1. Покрытие одного реагента другим, более летучим или легкоплавким, иными словами, переход одного из реагентов в жидкое или газообразное состояние. Это увеличивает площадь контакта и ускоряет протекание реакции.

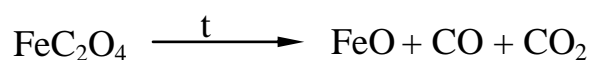
2. Активирование реагентов путем адсорбции и образования поверхностных молекулярных пленок.

3. Активирование реагентов путем объемной диффузии, например, в реакции



наблюдается взаимная диффузия и CoO, и TiO<sub>2</sub>, включающая взаимную диффузию катионов кобальта Co<sup>2+</sup> и анионов кислорода через слой продукта наряду с обратным переносом. Чем больше дефектных зон имеет кристаллическая решетка, тем легче протекает диффузия.

5. Образование кристаллического продукта реакции, сохраняющего кристаллическую решетку исходного вещества (веществ). Так, например, при реакции:

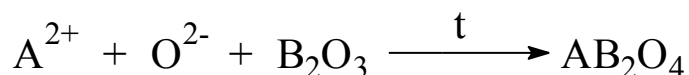


образующийся FeO сохраняет решетку оксалата железа, которая несвойственна оксиду.

Поэтому решетка FeO энергонапряжена, оксид имеет слишком высокую удельную поверхность и химически высокоактивен, в частности, пирофорен.

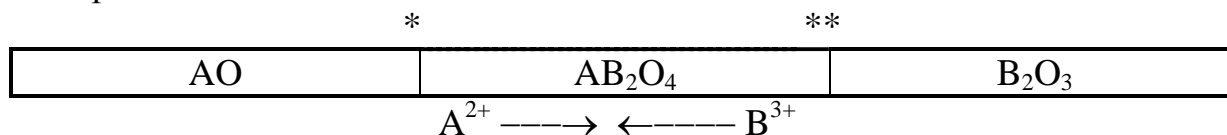
5. Отжиг кристаллической решетки, приводящий к перестройке кристаллической решетки продукта и уменьшающий число дефектов кристаллической решетки.

Схематично стадии механизма для реакции

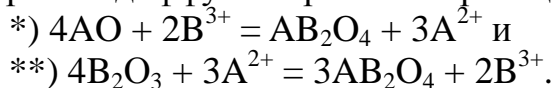


<sup>1</sup> Вышесказанное не относится к реакциям термодинамически и кинетически неустойчивых взрывоопасных веществ и их смесей с другими веществами.

изображены ниже:



Наиболее подвижными ионами являются  $A^{2+}$ ,  $B^{3+}$  и  $O^{2-}$ . На двух границах (\* и \*\*) в результате противодиффузии протекают реакции:



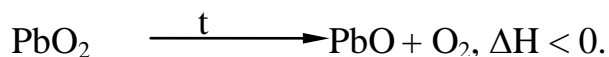
Реакции на границе фаз протекают быстрее, чем диффузия, там наблюдается локальное термодинамическое равновесие. Лимитирующей стадией является диффузия ионов через слой продукта.

Реальным примером реализации вышеприведенного механизма является реакция высокотемпературного саморазвивающегося синтеза:

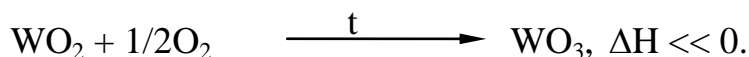


Сокращенно механизм этой реакции отражают следующие стадии:

1. Разложение диоксида свинца



2. Разложение диоксида вольфрама



3. Испарение PbO и перенос его через слой продукта в паровой фазе.

4. Взаимодействие PbO и WO<sub>3</sub>, образование эвтектики.

5. Образование конечного продукта PbWO<sub>4</sub>.

### 7.5. Классификация реакций с участием твердой фазы

Выделить типы химических реакций с участием твердой фазы несложно. Это реакции между твердым веществом и газом, жидкостью и газом, твердым и твердым веществом, протекающие как с изменением, так и без изменения степеней окисления реагирующих веществ.

Каждый из шести вышеперечисленных видов синтетических реакций с участием твердой фазы по-своему интересен, имеет особенности термодинамики, кинетики, синтетических приемов.

### 7.6. Особенности синтеза веществ с участием твердой фазы

Об особенностях реакций между жидкостью и твердым веществом уже говорилось в предшествующих темах. Ниже мы остановимся только на закономерностях реакций Т – Г и Т – Т.

Примерами реакций типа “Т – Г” могут служить реакции восстановления, окисления и разложения.

Реакции восстановления твердого вещества газообразным восстановителем подробно описаны в учебных пособиях по неорганическому синтезу [17, 36]. Так как синтезы такого вида обычно выполняются студентами в цикле лабораторных работ по химической технологии, мы лишь перечислим особенности таких синтезов:

- 1) возможность смещения равновесия за счет вывода продуктов реакции из зоны реакции (реально осуществляется не всегда);
- 2) ступенчатость процесса восстановления;
- 3) введение расчетного количества газообразного продукта реакции в исходный газ-восстановитель для подавления дальнейшего возможного восстановления;
- 4) пирофорность продуктов, полученных при невысоких температурах.

В качестве газообразных восстановителей чаще всего используют водород. Оксид углерода (II) труднее получать и небезопасно использовать.

Чаще всего в лабораторном практикуме газообразные восстановители используют для получения металлов из их оксидов и галогенидов. При этом получают порошкообразные металлы. Для получения компактных металлов их затем спекают в электропечах. Активные металлы, которые легко образуют гидриды, этим способом получать нельзя.

Техника восстановления твердых веществ газами традиционна. В стеклянную, фарфоровую или кварцевую трубку помещают фарфоровую (кварцевую или стеклографитовую) лодочку с восстанавливаемым веществом, проверяют прибор на герметичность, нагревают трубку до требуемой температуры и пропускают газообразный восстановитель до окончания реакции.

После реакции прибор разбирают только после его охлаждения.

Если продукт восстановления на воздухе окисляется, возникает проблема его сохранения. Для этого или запаивают продукт непосредственно в реакционной трубке, или переносят его в банку с притертой крышкой в неокислительной атмосфере.

По аналогичной методике протекают реакции окисления твердых веществ водородом, кислородом и галогенами.

Если реакции восстановления типа “Т – Г”, как правило, эндотермичны, то реакции окисления того же типа, наоборот, экзотермичны. Для них нагревание требуется только для инициирования реакции.

Методика проведения реакций между твердыми веществами и реакций разложения твердых веществ иная. Высушенный и измельченный реагент или смеси реагентов нагревают до требуемой температуры в сушильном шкафу или муфельной печи и какое-то время выдерживают при данной температуре. Такие реакции используют при получении оксидов разложением (таблица 8).

Таблица 8.

Реагенты для получения оксидов	Примечания
Оксиды	Например, $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ . Используют редко
Гидроксиды	Получают $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{SnO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{CuO}$ , $\text{CdO}$ , $\text{SrO}$ , $\text{BaO}$ и др.
Кислоты	Получают $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , $\text{SeO}_2$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{WO}_3$
Соли	Чаще используют нитраты, карбонаты, оксалаты

Сульфаты разлагаются трудно, при температуре 700-800 °С и более. При их разложении выделяются токсичные, агрессивные продукты ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), поэтому сульфаты используют для получения оксидов редко.

При разложении аммонийных солей нелетучих кислот нередко происходит восстановление высших оксидов аммиаком, что загрязняет образующийся оксид.

Так как при прокаливании галогенидов в атмосфере кислорода многие галогениды переходят не в оксиды, а в оксогалогениды, этот путь синтеза оксидов также используют редко.

Если температура разложения невысока, а при разложении образуются токсичные продукты, то реакцию целесообразно проводить в термостойкой колбе с последующим поглощением выделяющихся токсичных газов. Так, например, в колбе с газоотводной трубкой целесообразно проводить разложение нитратов, поглощая выделяющиеся оксиды азота раствором щелочи. Если разложение проводится в муфельной печи, то для смещения равновесия разложения и полноты проведения реакции дверцу печи приоткрывают.

Если образующийся низший оксид может при окислении снова присоединять кислород, то синтез проводят в закрытом тигле или же после окончания синтеза верхний слой оксида отбрасывают.

Так как оксиды, получаемые при разложении оксалатов, нередко пирофорны (окисляются на воздухе с разогревом, а иногда даже воспламеняются), разложение оксалатов проводят в инертной среде или под вакуумом.

Фарфоровая посуда, используемая для разложения, обязательно должна быть тонкостенной. Нельзя использовать ступки и фарфоровые стаканы. Толстостенная посуда при прокаливании веществ в ста процентах случаев лопается, расплавленные продукты реакции выливаются на под печи. Удалить эту "карамель" до конца практически невозможно, поэтому при последующих синтезах чашки или тигли прилипают к поду – печь испорчена.

### **7.7. Металлотермические способы получения металлов, сплавов металлов и неметаллов**

Металлотермия как метод лабораторного и промышленного получения металлов, сплавов и некоторых неметаллов была открыта в 1856 г. Н.Н. Бекетовым. Сущность метода заключается в использовании тепла сильно экзотермической реакции между металлами и оксидами для получения продукта в сплавленном состоянии.

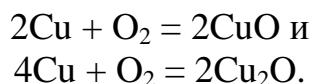
#### **Вопросы для подготовки к коллоквиуму «ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ»**

1. Твердые тела. Определение. Шкалы твердости. Критерии оценки твердости тела.
2. Особенности структуры твердых кристаллических тел: типы решеток, классификация кристаллических веществ по типу химической связи и по типу симметрии, влияние структуры вещества на его реакционную способность.
3. Дефекты твердого тела, влияние примесей и дефектов на физические и химические свойства твердого вещества.
4. Постоянство состава и структуры твердых веществ. Полиморфизм и изоморфизм. Изоструктурность веществ.
5. Аморфное состояние вещества. Стекла, гели. Супермелкокристаллическое состояние вещества.
6. Термодинамика реакций с участием твердой фазы. Оценка возможности протекания реакции по методу Темкина и Шварцмана. Оценка возможности протекания реакции по правилу Неймана-Коппа. Расчет константы равновесия реакции по величине энергии Гиббса.
7. Кинетика реакций с участием твердой фазы. Энергия активации и механизм твердофазных реакций.
8. Классификация химических реакций с участием твердой фазы.
9. Особенности синтеза реакций с участием твердой фазы.
10. Металлотермия как метод получения металлов, сплавов металлов и неметаллов. Сущность метода. Его термодинамика, равновесие, кинетика, методика.

#### **Вопросы и задачи для самопроверки**

1. Каково основное принципиальное различие между газом, жидкостью и твердым веществом?
2. Перечислите три ведущих признака твердого вещества.
3. В чем заключается различие между шкалами твердости Мооса и Бриннеля?
4. Влияет ли симметрия кристалла на химические свойства вещества?
5. Как связаны между собой плотность упаковки и устойчивость структуры вещества?
6. Какая структура будет более устойчива – островная или слоистая (при прочих равных условиях)?
7. Влияние дефектов кристаллического тела на химические свойства вещества.

8. Влияние примесей на химические свойства вещества.
9. Как влияет тип химической связи в твердых веществах на их химические свойства?
10. Какие теоретические модели описывают аморфное состояние вещества?
11. В чем заключается причина пирофорности многих металлов, оксидов, солей, полученных за счет реакций разложения?
12. Приведите примеры бертоллидов и дальтонилов.
13. В системе  $\text{Cu}_{(\text{тв.})}$ ,  $\text{CuO}_{(\text{тв.})}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв.})}$ ,  $\text{O}_{2(\text{г})}$  есть четыре фазы, четыре индивидуальных вещества и два независимых уравнения реакций, которые их связывают:

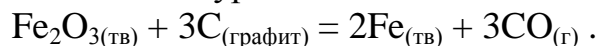


Чему равно число компонентов и число степеней свободы?

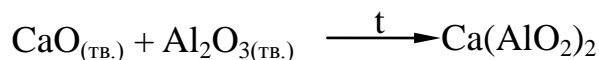
14. Используя справочную литературу, вычислите изменение энтропии при 298 К для химической реакции, описываемой уравнением:



15. Используя справочные данные, вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для реакции, описываемой уравнением:

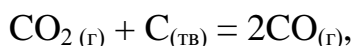


16. Используя справочные данные, вычислите изменение энергии Гиббса для процесса перехода алмаза в графит. На основании вычислений сделайте вывод, могут ли бриллианты в ювелирных изделиях со временем самопроизвольно превращаться в графит? Какова константа этого процесса при 298 К и 2000 К?
17. Рассчитайте изменение энтальпии и энергии Гиббса в реакции:



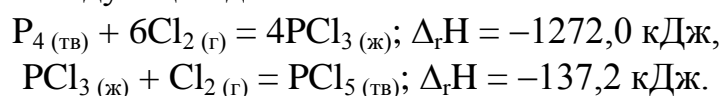
Оцените возможность использования изменения энтальпии реакции для оценки ее возможности при 298 К и 1000 К.

18. Для реакции:



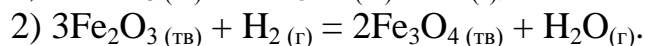
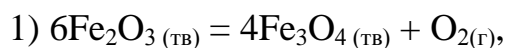
для которой  $\Delta_r H = +173$  кДж, а  $\Delta_r S = +176$  Дж/К), рассчитайте температуру, при которой равновесны и прямая, и обратная реакции.

19. Какие свойства куска вещества и одной отдельной молекулярной частицы совпадают?
20. Перечислите все виды связей в структуре графита.
21. Сульфат бария образует твердые растворы с большим содержанием (до 60%)  $\text{KMnO}_4$ . Какие выводы следуют из этого?
22. Определите энтальпию образования (298 К) кристаллического пентахлорида фосфора, исходя из следующих данных:

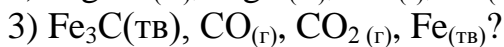


23. Выведите выражения для констант равновесия следующих гетерогенных реакций:





24. Как влияет давление на равновесие следующих систем:



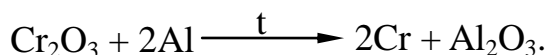
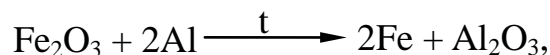
25. Как с учетом роли термодинамических факторов объяснить уменьшение валентности всех элементов при достаточном повышении температуры?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И НЕКОТОРЫХ НЕМЕТАЛЛОВ»

### 1. Получение сплава железа с хромом (феррохрома)

Расчет материального баланса реакции удобно проводить на 10 г сплава. Это не самая оптимальная масса продукта, так как при столь малых количествах реагентов и продуктов за счет высоких тепловых потерь выход реакции не очень большой. Жидкие микрокапли сплава не успевают разделиться со шлаком за счет разности плотностей сплава и шлака. Шлак затвердевает и с ним теряется часть продукта. Но при расчетах на такую массу продукта все еще можно получить ощутимые количества вещества, затратив минимальное количество исходных реактивов. Так как оксид хрома очень тугоплавок и энтальпия его образования весьма велика, тепловой эффект реакции восстановления хрома из оксида хрома (III) невелик. Выделяющегося тепла может не хватить для того, чтобы не только расплавить реакционную смесь, но и в течение нескольких минут поддерживать температуру расплава достаточной для расслоения шлака и сплава. Поэтому доля легковосстанавливающегося компонента, в данном случае оксида железа (III), должна быть достаточно большой. Если масса исходной смеси составляет около 30 г, то содержание оксида хрома не должно превышать 10 %. Так как в нашем случае масса исходной смеси еще меньше, то желательно получать феррохром, содержащий не более 5 % хрома.

Приведем пример расчета сплава массой 10 г, содержащего 5 % хрома. Расчет навесок исходных веществ проводим на 9,5 г железа и 0,5 г хрома. По уравнениям реакций рассчитаем массы исходных веществ:



$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 160 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152 \text{ г/моль}$ . Следовательно,  $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 13,6 \text{ г}$ , а  $m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0,7 \text{ г}$ . Масса алюминия складывается из массы алюминия на восстановление оксида железа (4,6 г) и массы алюминия, требующейся для

восстановления оксида хрома (0,3 г), и равна 4,9 г. Отметим, что для реакции берут стехиометрические количества веществ.

Обратите внимание на то, чтобы исходные реактивы были хорошо высушены и даже прокалены. В противном случае вода, содержащаяся в исходной смеси, перейдет в ходе реакции в пар, и получится фейерверк из раскаленных частиц реакционной смеси, а сплава как такового вы не получите. Для металлотермии лучше брать тонко измельченный и не окисленный алюминий. Иногда для алюмотермии пытаются взять старый порошок алюминия серого цвета. Как правило, в этом случае реакция не идет.

Реакционную смесь можно поместить в фарфоровый или самодельный тигель из прокаленной глины. Однако после реакции тигель придется разбить. Поэтому в целях экономии тигель можно заменить невысоким самодельным бумажным стаканчиком. Для его изготовления возьмите стеклянный стакан на 50 мл, оберните его бумагой по образующей и заверните край бумаги со стороны донца. Всыпьте в полученный стакан реакционную смесь, а высоту стакана оставьте такой, чтобы свободные края бумаги могли полностью закрыть реакционную смесь сверху. Лишнюю бумагу обрежьте.

Стакан с реакционной смесью поместите в баню или металлическую консервную банку с прокаленным песком, предварительно сделав в песке углубление. Поверхность реакционной смеси в стакане полностью покройте зажигательной смесью, которую необходимо приготовить заранее. Сделать ее можно по разным рецептам. Легче всего приготовить 5 г зажигательной смеси из 4,5 г растертого пероксида бария и 0,5 г порошкообразного алюминия, осторожно перемешав компоненты смеси. В центр реакционной смеси вставьте бумажную ленточку, покрытую порошком магния, которую необходимо также приготовить заранее. Для этого возьмите лист бумаги, смажьте его с двух сторон клеем на органической основе (не силикатным!), равномерно посыпьте порошком магния, подсушите и разрежьте на полоски.

Выступающие из песка края стакана загните к центру таким образом, чтобы из бумаги торчала только бумажная ленточка (фитиль). В одну песчаную баню можно ставить одновременно не более трех стаканчиков, поджигать которые нужно одновременно. Сам опыт необходимо проводить в вытяжном шкафу, но переднее стекло шкафа ни в коем случае нельзя опускать до конца. За счет резкого скачка давления в шкафу стекло лопнет. После остывания реакционной смеси разбейте ее на металлической пластинке молотком, извлеките частицы сплава, взвесьте и определите выход реакции. По уравнению Неймана – Коппа оцените изменение энергии Гиббса в ходе реакции.

Будьте внимательны при получении сплавов железа с марганцем (ферромарганца). Из-за высокого значения энтальпии образования  $\text{MnO}_2$  при использовании его в качестве исходного вещества тепловой эффект реакции слишком велик. Реагирующая смесь разбрызгивается, выход реакции мал. Для увеличения выхода  $\text{MnO}_2$  обязательно предварительно прокаливают в течение нескольких часов. При использовании  $\text{MnO}$  реакция протекает спокойно.

**Таблица 9 – Варианты заданий к лабораторной работе**

Сплав	Содержание легирующей добавки, %							
Феррованадий	2	4	6	8	10			
Феррохром	1	2	3	4	5			
Ферромарганец	2	4	6	8	10	12	14	16
Феррокобальт	2	4	6	8	10	12	14	–
Ферроникель	2	4	6	8	10	12		

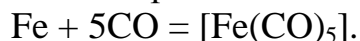
Узнайте у преподавателя номер задания на синтез из вышеприведенной таблицы и получите сплав железа.

### **МОДУЛЬ НС-8. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Анализ обзоров одного из ведущих российских журналов «Успехи химии» за последние годы [46-68] показывает, что основное внимание специалистов по неорганическому синтезу в настоящее время приковано не столько к гомогенному синтезу в газах или жидкостях, сколько к синтезу твердых соединений и композитов с уникальными, заранее заданными свойствами. От крупнотоннажной химии XIX и XX века синтетики переходят к малообъемному, но чрезвычайно важному синтезу керамики, монокристаллов, пленок, композитов со специфическими свойствами, микро- и наносинтезу. По сути дела, речь идет о переходе от синтеза по наиболее термодинамически выгодному направлению, в котором контролируется только вход и выход, к полностью управляемому синтезу, сборке химических конструкций, имеющих точно заданную структуру. Предельно наглядно это выражается в технологиях послойного напыления атомов и получения в итоге процессора для компьютера. Еще одно перспективное направление – синтез соединений, которые уничтожают границы между неорганической и органической химией (металлоорганических производных – ферроцена и других металлоорганических комплексов). В рамках учебного стандарта это направление синтеза изучается при выполнении курсовых работ по неорганической химии, изучении курсов по выбору, но методики синтеза многих таких соединений приведены в монографиях именно по неорганическому синтезу [39].

Одним из важнейших направлений неорганического синтеза является синтез карбониллов металлов. Синтез карбониллов железа, никеля, кобальта стал настолько стандартной процедурой, что его методика не описана в шеститомном руководстве по неорганическому синтезу. Подчеркивается, что эти карбонилы представляют собой продажные препараты, методика их проведения широко известна и поэтому авторы не описывают ее. Синтезы более сложных карбониллов, металлоорганических карбонильных соединений в этом руководстве представлены широко [39. С. 1928-1951]. Получают карбонилы чаще всего по методикам, включающим нагревание металла в потоке оксида

углерода (II) в проточной установке. За нагреванием следуют стадии охлаждения реакционной смеси и конденсации карбониллов. Например, пентакарбонилжелезо получают при 180-200 °С и нагревании реакционной смеси губчатого железа и угарного газа при давлении до 16-20 МПа:

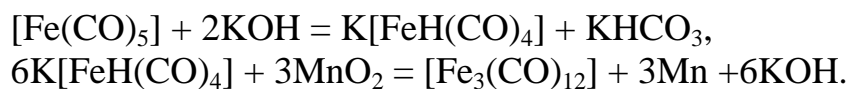


Вместо железа нередко используют его сплав с серой (добавка серы 5-7%).

Фотолиз пентакарбонилжелеза приводит к образованию нонакарбонилдижелеза:



Путем обработки пентакарбонилжелеза щелочью и последующего взаимодействия образовавшейся соли с диоксидом марганца получается додекакарбонилтрижелезо  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ :



Тонкодисперсные порошки карбонильного железа, получаемые при термическом разложении карбониллов, широко используют для изготовления магнитов, магнитных слоев магнитофонных лент, синтеза железооксидных пигментов, высокочистого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для ферритов, в качестве катализаторов органического синтеза (например, в реакциях изомеризации), синтеза железоорганических соединений.

Образование и разрушение карбониллов переходных металлов является примером типичных транспортных реакций. Так, например, цепочка последовательных реакций



используется для очистки загрязненного никеля. В данном примере CO – химически активный газ-носитель, и это позволяет снизить температуру процесса. В случае достаточно летучих веществ такая очистка возможна и в ходе обычной физической сублимации (возгонки).

Основные моменты синтеза карбониллов металлов:

- ведущее значение термодинамики процесса;
- относительно узкий температурный интервал существования карбонила;
- довольно высокие давления, необходимые для синтеза многих карбониллов;
- важность формы реактора;
- точность выбора расстояния между холодной и горячей зонами реактора;
- необходимость предварительной очистки исходного загрязненного вещества от примесей, способных реагировать с газом-носителем;
- обеспечение дегазации непрореагировавшего CO или хорошей вытяжки.

Весьма интересным направлением неорганического синтеза является синтез халькогенидов металлов, на основе которых разрабатываются

тонкопленочные материалы, люминесцентные материалы, фотоэлементы, термоэлементы, сенсорные матрицы – в целом устройства, основанные на чувствительности к фото-, радиационному, химическому воздействию.

Наряду с традиционными способами синтеза халькогенидов, такими как прямой синтез из простых веществ и реакции обмена с образованием малорастворимых сульфидов, в последние годы получил довольно широкое распространение направленный синтез, суть которого заключается в пиролизе аэрозолей. В частности, использование пиролиза аэрозолей водных растворов тиомочевинных координационных соединений позволяет получать достаточно чистые сульфиды переходных металлов, в том числе и двойные. При этом уже при синтезе возможно контролировать дефектную и кристаллическую структуру пленок и целенаправленно влиять на дефекты кристаллической структуры. Метод весьма удобен, так как предполагает использование недефицитных реактивов. Так, например, для получения пленок  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  необходимы лишь водные растворы солей цинка и кадмия и тиомочевина, устройство для создания и распыления аэрозоля и одновременного испарения воды и печь для прокаливания образующегося твердого вещества<sup>1</sup>.

Большие перспективы имеет синтез неорганических материалов на основе сложных оксидов. К сложным оксидам в настоящее время принято относить оксиды, содержащие два или больше различных по размеру катиона с различными координационными числами (КЧ). Такие оксиды формально являются солями. Например, в структуре перовскита  $\text{CaTiO}_3$  ионы кальция имеют КЧ, равное 12, а у меньших по размеру ионов титана КЧ равно не 3, как это следовало бы из стехиометрической формулы, а 6 ( $\text{TiO}_6$ ). Никаких анионов типа  $\text{TiO}_3^{2-}$  в этой структуре нет. На основе соединений со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  или производной от нее, вводя атомы металлов с другой степенью окисления, создавая кислородные или анионные вакансии, получают высокотемпературные сверхпроводники, кислород-ионные проводники, материалы с уникальными магнитными свойствами. Например, соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  проявляют эффект «гигантского магнитного сопротивления» (их сопротивление меняется в несколько раз при наложении внешнего магнитного поля), что позволяет использовать эти материалы при производстве считывающих головок жестких дисков компьютеров. Соединение  $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ , полученное замещением части ионов натрия на ионы стронция в  $\text{NaNbO}_3$  (электрический изолятор), имеет металлический характер электропроводности. Сложные оксиды меди  $\text{CuO}_x$  проявляют свойства сверхпроводников, если в них формальная степень окисления не равна +2 и находится в пределах +2,05 – 2,25 или +1,8 – +1,9. В первом случае носители заряда до перехода в сверхпроводящее состояние – дырки, во втором – электроны. Для дырочных сверхпроводников на сегодняшний день рекордное значение  $T_c$  составляет 164 К,

---

<sup>1</sup> Метелева Ю.В. Тонкие пленки  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ : Получение, свойства, реакции заряженных частиц: Автореферат дисс....к.х.н. – Черноголовка: Ин-т проблем химической физики РАН. – 22 с.

тогда как впервые явление сверхпроводимости было изучено при охлаждении материалов очень дорогим жидким гелием (до 0,8 К)<sup>1</sup>.

На основе высокотемпературного синтеза развилось такое направление синтеза, как химическое конструирование сложных кластеров, образованных сложными оксидами, например полиоксомолибдатных кластеров<sup>2</sup>.

Чрезвычайно перспективным видом неорганического синтеза является наносинтез, лежащий в основе «нанотехнологий». Под нанотехнологиями понимают получение и использование материалов, частицы или слои которых имеют размеры нанометров или десятков нанометров. В отличие от «мокрых» бионанотехнологий получения генетических материалов, мембран, ферментов (биокатализаторов), неорганики чаще применяют «сухой» наносинтез, задачами которого является получение структур из углерода (например, нанотрубок, фуллеренов), кремния, различных металлов. Компьютерное моделирование позволяет достаточно быстро в виртуальном режиме спроектировать нанометровые структуры, вычислить их относительную устойчивость и предсказывать их поведение. При наноразмерах резко меняются свойства многих, казалось бы, хорошо известных материалов. Например, частицы платины диаметром 50 нм плавятся не при 2054 К, а при температуре на 300 К более низкой. Переход к нанокристаллам увеличивает теплоемкость палладия более чем в 1,5 раза, приводит к увеличению растворимости висмута в меди в 4 тысячи раз, многие хрупкие вещества, например  $\text{TiO}_2$ , в виде наночастиц становятся пластичными. Наночастицы (содержащие не более 100 атомов и имеющие размер не более 100 нм) спекаются при более низких температурах, чем грубодисперсные вещества, что позволяет получить вещества с уникальными характеристиками, например, прозрачную керамику<sup>3</sup>.

Одна из разновидностей наносинтеза – крионаносинтез. За последние 10 лет разработаны низкотемпературные методы получения и стабилизации атомов, малых кластеров, метастабильных комплексов и наночастиц металлов, включающих от нескольких единиц до сотен и тысяч атомов металла. Эти высокоэнергетические и высокоактивные частицы при низких температурах могут участвовать в различных химических превращениях, в результате которых формируются новые гибридные материалы с необычными оптическими и электронными свойствами, а также высокоактивные сенсорные и каталитические системы. Криоконденсаты с включенными наночастицами металлов можно рассматривать как новые источники и аккумуляторы химической энергии. Особый интерес представляют размерные эффекты при низких температурах,

---

<sup>1</sup> Антипов Е.В., Истомин С.Я., Розова М.Г. Создание новых неорганических материалов на основе сложных оксидов металлов // Химия в школе. – 2003. – № 7. – С. 4-15.

<sup>2</sup> Талисманов С.С., Еременко И.Л. Химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных кластеров // Успехи химии. – 2003. – Т. 72 (7). – С. 627-642.

<sup>3</sup> Вещества и люди: заметки и очерки о химии. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 318 с.

обусловленные зависимостью реакционной способности кластеров и наночастиц металлов от числа образующих их атомов<sup>1</sup>.

Чрезвычайно интересным направлением неорганического синтеза является синтез пластичной высокотемпературной керамики. Это направление синтеза зародилось, как и многие другие, по запросу космической промышленности. Такой керамикой обшиты корпуса американских космических кораблей типа «Колумбия» (шаттлов). Аналогичной керамикой были обшиты все экземпляры советского многоразового космического корабля типа «Буран».

Процессы неорганической химии отличаются большим разнообразием. Поэтому освоение теоретических основ неорганического синтеза поможет студентам преодолеть препаративные трудности, возникающие при выполнении экспериментов. Современный синтез основан на закономерностях и правилах науки. В настоящее время выделяют пять наиболее востребованных и быстро развивающихся направлений:

- 1) неорганические супрамолекулярные ансамбли и фазы Цинтля;
- 2) направленный неорганический синтез соединений с особыми электрофизическими и оптическими свойствами;
- 3) химия кластеров низкоразмерных систем связей «металл-металл» в неорганических соединениях;
- 4) структурный дизайн, направленный синтез и фундаментальные свойства неорганических соединений различной размерности;
- 5) нестехиометрия неорганических соединений.

Рассмотрим характеристики вышеперечисленных направлений.

### **Неорганические супрамолекулярные ансамбли и фазы Цинтля**

Основные направления этого исследования:

– синтез, изучение кристаллической и электронной структуры, магнитных и транспортных свойств соединений с сильными электронными корреляциями как основа создания высокоэффективных магнетокалорических и термоэлектрических материалов;

– разработка методов синтеза новых неорганических супрамолекулярных и кластерных соединений и исследование связей металл-металл и взаимодействия гость-хозяин в них [70].

Супрамолекулярная химия – химия за пределами молекул, изучает организованные ансамбли более высокого уровня сложности, такие как ассоциаты двух (и более молекул), удерживаемые межмолекулярными силами.

Супермолекулы – хорошо определенные, дискретные олигомолекулярные образования, возникающие за счет межмолекулярной ассоциации нескольких

---

<sup>1</sup> Т.И. Шабатина, Г.Б.Сергеев. Реакции при низких температурах в химии наносистем // Успехи химии. – 2003. Т. 72 (7). – С. 644-663.

компонентов в соответствии с некоторой программой, работающей на основе принципов молекулярного распознавания.

Супрамолекулярные ансамбли – полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате спонтанной ассоциации компонентов в специфическую фазу (пленка, слой, мембрана, везикула, мицелла, мезоморфная фаза, кристалл) [72].

В химии фаза Цинтля является продуктом реакции между группой I (щелочной металл) или группой II (щелочноземельный) и любым постпереходным металлом или металлоидом (т.е. из группы 13, 14, 15 или 16). Эта реакция названа в честь немецкого химика Эдуарда Цинтля, исследовавшего их в 30-х годах XX века. Фазы Цинтля представляют собой подгруппу хрупких, тугоплавких интерметаллических соединений, которые являются диамагнитными или проявляют не зависящий от температуры парамагнетизм и плохие проводники или полупроводники. Также при образовании этих соединений произошло сокращение атомного объема, что может указывать на образование катиона. Предположили, что структуры фаз Цинтля были ионными, в которых был полный перенос электрона от более электроположительного металла. Структуру аниона следует затем рассматривать на основе полученного электронного состояния. Эти идеи стали «правилом Цинтля». Цинтл-фазы представляют собой полианионные соединения. Их структуру можно понять по формальному переносу электрона от электроположительного металла к более электроотрицательному элементу. Таким образом, заряд элемента увеличивается, и он формально перемещается вправо в периодической системе элементов. Фазы Цинтля, содержащие молекулярно-подобные полианионы, часто растворимы в жидкости: аммиак, этилендиамин, краун-эфир. Поэтому их называют (голыми) ионами цинта. В то время как протяженные сети типичны для анионов, богатых электронами, изолированные частицы часто находятся на стороне, более бедной электронами [73].

### **Направленный неорганический синтез соединений с особыми электрофизическими и оптическими свойствами**

Направление исследования: выявление корреляций между составом и структурой сегнетоэлектриков, ионпроводящих фаз и кристаллов с нелинейно-оптическими свойствами, являющихся основой дизайна и направленного синтеза неорганических соединений с регулируемыми свойствами.

Объекты, исследуемые в последние годы: сложные теллуриды и селениты висмута и редкоземельных элементов (РЗЭ), сложные оксогалогениды и оксохалькогениды. Исследовано большое семейство слоистых оксогалогенидов. В этом семействе высокий процент нецентросимметричных структур. Среди них найдены фазы с высокими нелинейными оптическими параметрами и уникальным сочетанием пьезоэлектрических и пироэлектрических параметров, выгодных для пироэлектрического использования. В этой группе фаз были выявлены корреляции между составом



и структурой. Выявлены корреляции между нестехиометрией и транспортными характеристиками этих твердых растворов. В настоящее время представляет интерес синтез, кристаллография и ГВГ-характеризация новых слоистых фаз и неорганических соединений с открытыми структурами [70].

### **Химия кластеров и низкоразмерных систем связей «металл-металл» в неорганических соединениях**

Химия связей металл-металл в настоящее время может считаться полноценным разделом современной неорганической химии. При этом в данной области, и в особенности в ее подразделе – химии кластерных соединений непереходных металлов, эксперимент, как правило, значительно опережает теорию. Так, долгое время считалось, что кластерные соединения характерны главным образом для переходных металлов, а редкие примеры кластеров непереходных элементов расценивались лишь как исключения, подтверждающие правило. Активный прогресс направления химии кластеров начался с середины 70-х гг. XX столетия. Новые классы соединений потребовали новых синтетических подходов, развития методов исследований как на аппаратном, так и на теоретическом уровне [70].

Интерес к связям металл-металл на основе непереходных элементов не случаен. По разнообразию и необычности структур соединения, содержащие системы таких связей, не уступают, если не превосходят кластеры переходных металлов, и поле для развития по-прежнему огромно. Более того, образование химической связи в кластерах непереходных элементов часто не может быть объяснено в рамках «классической» химии и даже подходов, выработанных для кластеров переходных металлов, что вызывает повышенный интерес к этим объектам и специалистов в области теории химической связи. Наконец, необычное строение часто влечет за собой уникальные и полезные свойства, такие как высокая каталитическая активность, анизотропные электрические и магнитные свойства.

**Основные объекты и научные направления:** кластерные соединения, гетерометаллические системы, кристаллическая, электронная структура и химическая связь в металлических и металлоподобных системах, интерметаллические соединения и родственные им структуры богатых металлами халькогенидов, галогенидов и пниктидов. Главными объектами исследования являются низшие смешанные галогениды и халькогениды металлов, для которых проводится изучение кристаллической и электронной структуры, а также выявление взаимосвязи «состав-структура-свойства» с особым вниманием к анизотропии физических свойств низкоразмерных соединений. Направления исследований включают:

- 1) Синтез и исследования гомоядерных полиэдрических кластеров непереходных металлов.
- 2) Дизайн, направленный синтез и исследования неорганических соединений, содержащих системы гомо- и гетерометаллических связей пониженной размерности (одномерные, двумерные).

- 3) Синтез и исследования сложных структур на основе упорядоченных интерметаллических мотивов.
- 4) Квантово-химическое описание связей «металл-металл» на неэмпирическом уровне и анализ химической связи в прямом пространстве [69].

### **Структурный дизайн, направленный синтез и фундаментальные свойства неорганических соединений различной размерности**

В центре научных интересов – неорганические соединения различной размерности, проявляющие функциональные свойства и представляющие как фундаментальный, так и прикладной интерес.

Работа ведется по следующим направлениям: синтез, кристаллическое строение, термическая устойчивость и магнитные свойства карбоксилатов, нитратов и трифлатов переходных металлов различной размерности. Благодаря необычной топологии магнитной подсистемы такие соединения могут демонстрировать нетривиальное магнитное поведение, включая фрустрированные состояния спинового льда и спиновой жидкости. Ряд соединений проявляет свойства катализаторов в органическом и элементоорганическом синтезе. Путем термического разложения трифлатов и трифторацетатов можно получать простые и сложные фториды с ценными свойствами люминофоров, ионных проводников. Синтез и свойства двумерных пниктидов и халькогенидов железа, относящихся к новому классу железосодержащих высокотемпературных сверхпроводников, – изменение физических свойств путем допирования проводящего слоя и слоя зарядового резервуара.

В арсенале используемых физико-химических методов – рентгеновская дифракция, электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный микроанализ, рентгеноструктурный анализ [70].

### **Нестехиометрия неорганических соединений**

Долгое время считалось, что существуют только такие химические соединения, состав которых соответствовал бы закону кратных отношений. Эти соединения называли в честь Дальтона дальтонидами. Однако с развитием методов исследования оказалось, что свойства практически всех твердых неорганических соединений – давление пара, электропроводность, диффузия – зависят от состава. Структура, то есть размещение атомов компонентов в пространстве, при этом сохраняется, а их концентрации непрерывно изменяются в некотором диапазоне. Этот диапазон называют областью гомогенности, или нестехиометрии. Указанные соединения называют нестехиометрическими, или соединениями переменного состава. Нестехиометрические соединения можно рассматривать и как твердый раствор компонентов, например, кадмия и теллура в химическом соединении CdTe. В наибольшей степени нестехиометричность характерна для металлических соединений, в которых доминирует металлическая связь. В большинстве химических соединений осуществляется смешанный тип химической связи, то

есть электронная плотность лишь частично смещается к одному из атомов. Примером соединений со смешанным типом связи могут быть оксиды, например, стехиометрический оксид железа (II), который встречается редко, имеет формулу  $\text{FeO}$ , тогда как более распространенный материал нестехиометрический с формулой  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  – сульфиды, селениды, теллуриды различных металлов. Однако, несмотря на это, общая тенденция расширения области гомогенности с увеличением металличности сохраняется. Тип равновесных дефектов в нестехиометрических соединениях может изменяться с соответствующим изменением объемных свойств материала. Нестехиометрические соединения также проявляют особые электрические или химические свойства из-за дефектов; например, при отсутствии атомов электроны могут двигаться через твердое тело быстрее. Нестехиометрические соединения находят применение в керамических и сверхпроводящих материалах и в конструкции электрохимических (то есть аккумуляторных) систем.

В действительности очень точный стехиометрический состав является скорее исключением, чем правилом. Он может быть получен при определенном сочетании температуры и парциальных давлений компонентов, если этот состав находится внутри области гомогенности. Твердые неорганические соединения, как правило, являются нестехиометрическими и существуют в некоторой области составов, называемой областью гомогенности. Она может включать или не включать стехиометрический состав. Нестехиометрия возникает при синтезе из-за неодинакового количества атомов компонентов, переходящих в кристалл из фазы (пар, раствор, расплав), из которой осуществляется синтез. На свойства нестехиометрического соединения, в частности, его реакционную способность влияют не сами нестехиометрические атомы, а те дефекты, которые при этом образовались. Разработка теоретических и экспериментальных методов воспроизводимого синтеза соединений с контролируемым отклонением от стехиометрии и реакционной способностью обуславливает прогресс в развитии химии твердого тела и материаловедения [71].

### **Вопросы и задачи для самопроверки по содержанию модуля НС-8**

1. При каких размерах частиц можно утверждать, что речь идет о наночастицах и наносинтезе?
2. Что такое крионаносинтез?
3. Почему для изготовления современных магнитных материалов преимущественно используются порошки карбонильного железа и кобальта?
4. Какое свойство халькогенидов металлов лежит в основе их применения в качестве люминофоров? С чем это связано?
5. Какие химические реакции используют в современных методах получения халькогенидов металлов? Приведите пример такой реакции.

6. Что такое сложные оксиды? Приведите пример сложного оксида. Какова его структура?
7. Какого типа печи используют при получении и разложении карбониллов?
8. От каких примесей следует очищать газ-носитель при синтезе карбониллов в потоке?
9. Каковы принципы получения пластичной керамики?
10. Предложите принципиальную схему нанесения тонкопленочного кремниевого покрытия на медную подложку на основе реакции разложения моносилана. Учтите, что продукт не должен загрязняться частицами вещества реактора.
11. Охарактеризуйте основные проблемы исследования неорганических супрамолекулярных ансамблей.
12. Назовите основные проблемы исследования при изучении фаз Цинтля.
13. Покажите основные проблемы исследования направленного неорганического синтеза соединений с особыми электрофизическими и оптическими свойствами.
14. Дайте характеристику основным проблемам исследования структурного дизайна.
15. Охарактеризуйте основные проблемы исследования нестехиометрического состава неорганических соединений.

### **Модуль НС-9. ЗАЧЕТНЫЕ СИНТЕЗЫ. ВАРИАНТЫ ЗАЧЕТНЫХ СИНТЕЗОВ**

На проведение зачетного синтеза отводится две недели. Это небольшой срок, поэтому вся предварительная работа (литературный поиск, составление плана синтеза, подбор посуды, материалов, приборов, реактивов) должна быть проведена заранее. Две недели отводятся непосредственно на сам синтез, аналитический контроль результатов, оформление и защиту работы.

Получив задание на синтез, вы должны проработать рекомендованную литературу, составить полную физико-химическую характеристику синтезируемого вещества, провести анализ имеющихся в литературе способов его синтеза и выбрать наиболее подходящий способ с учетом возможностей материальной базы, описать основные свойства реагентов и побочных продуктов.

Задание по зачетному синтезу может включать в себя:

1. Проведение нескольких относительно несложных синтезов, иллюстрирующих генетические связи между классами неорганических веществ. При этом каждый последующий синтез должен проводиться на основе веществ, полученных в предыдущем синтезе.

2. Проведение одного достаточно сложного в исполнении синтеза.

3. Синтез, который легко может быть использован при проведении внеклассной работы по предмету. В этом случае в зачетной работе должна быть приведена методика использования отработанного вами синтеза в школьной практике.

Получив задание на зачетный синтез, внимательно проанализируйте рекомендованную литературу.

Составьте физико-химическую характеристику синтезируемого вещества.

Для этого по справочной литературе найдите физико-химические характеристики вещества. Составьте таблицу физико-химических параметров исходных веществ и продуктов реакций, приведите сведения об их строении, химических свойствах, получении, токсичности, условиях их высушивания и хранения.

Если в литературе приведено несколько вариантов синтеза заданного вам вещества, сравните их трудоемкость, проанализируйте выполнимость синтезов в реальных условиях учебной лаборатории.

Рассмотрите, какими аналитическими методами вы будете доказывать соответствие состава синтезированного вами продукта заданию на синтез. Если в ходе синтеза образуются отходы, продумайте план их нейтрализации или переработки.

Составьте детальный перечень приборов, оборудования и реактивов, необходимых для проведения синтеза, качественного и (или) количественного анализа продуктов, переработки отходов и выясните у лаборанта их наличие в лаборатории. Если части оборудования или реактивов в лаборатории нет, продумайте, чем их можно заменить или же измените план синтеза.

Обсудите план синтеза с преподавателем и приступайте к синтезу.

Синтезировав зачетное вещество (вещества), определите практический выход вещества (веществ) и с помощью аналитических реакций докажете успешность синтеза.

На этикетке с синтезированным веществом укажите его название, фамилию студента, выполнившего синтез, дату синтеза.

Так как работа по подготовке зачетного синтеза достаточно трудоемка, а на выполнение самой синтетической работы отводится только две недели, целесообразно начать подготовку к нему заранее.

После проведения синтеза необходимо составить письменный отчет и отчитаться перед преподавателем о выполненной работе.

Отчет должен включать: титульный лист, содержание, литературный обзор (с указанием ссылок на использованную литературу в тексте отчета), содержащий вышеперечисленные сведения об исходных, промежуточных и конечных веществах, расчеты по оценке термодинамической возможности проведения выбранных вами реакций ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta E$ ,  $K_p$ ), расчет материальных балансов реакций, ход рассуждений о выборе пути синтеза, детальное описание методики его проведения, методики выполнения качественного и (или) количественного анализа синтезированного вещества, методики нейтрализации или переработки отходов синтеза, правил хранения продуктов синтеза. В отчете следует привести расчет выхода синтеза и обоснование его величины, обсудить объективные недостатки проведенной работы, ее сильные стороны, предложить варианты модификации реализованного синтеза с учетом полученного практического опыта. Пример типового отчета по зачетному синтезу приведен в приложении.

## Варианты зачетных синтезов

### 9.1. Генетические цепи

Таблица 9

Генетическая цепь синтеза	Примечание
1. $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	
2. $\text{CdCO}_3 \rightarrow \text{CdO} \rightarrow \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	
3. $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$	
4. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaCrO}_4 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$	
5. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{NaCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	
6. $\text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	
7. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	
8. $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B}$	
9. $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	
10. $\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$	
11. $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	
12. $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaIO}_3$	
13. $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbCO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	
14. $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{ZnO}$	
15. $\text{KBrO}_3 \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{PbBr}_2$	
16. $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4$	
17. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$	
18. $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4$	
19. $\text{NaVO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}$	
20. $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{ZnO}$	
21. $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Na}_2\text{FeO}_4$	
22. $\text{MgO} \rightarrow \text{MgSO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	
23. $\text{MgO} \rightarrow \text{MgSO}_4 \rightarrow 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$	
24. $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_3$	
25. $\text{MgO} \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgCl}_2$	
26. $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	
27. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{CoSO}_4$	
28. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{CoSO}_4 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoO}$	
29. $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	
30. $\text{Fe} \rightarrow \text{цитрат железа (II)} \rightarrow \text{Fe}$	[14.C.100]
31. $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NiCO}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{Ni}$	[14. C.101]
32. $\text{LiNO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4$	

## 9.2. Препаративный синтез вещества

Синтез проводится в препаративных целях, масса продукта не менее 50 г.

Таблица 10

Вещество	Исходные вещества	Вещество	Исходные вещества	Вещество	Исходные вещества
$K_2CO_3$	$KHCO_3$ или $KOH$	$KNO_2$	К или $KOH$	$Li_2CO_3$	
$Ca(H_2PO_4)_2$	Са или $Ca(OH)_2$	$K_2SO_4$	К или $KOH$	$Li_2SO_4$	
$HIO_3$	$I_2$	$CaC_2O_4$		$\alpha\text{-FeO(OH)}$	
$[Fe(C_6H_5COOH)_6](OH)_3^*$		$NaNO_3$	Na или $Na_2O_2$ стар.	$NaH_2PO_4$	
$Ba(MnO_4)_2$		$CrCl_3$		$Na_2HPO_4$	
$BaS$		$HIO_3$		$Na_3PO_4$	
$Na_2S$		$Al(NO_3)_3$		$Ca(OH)_2$	
$H_3PO_4$ з.	$P_{кр}$	$AlCl_3^{***}$		$Ca(OC_2H_5)_2$	
$NaHSO_3$		$Al_2S_3$		$Ca(NO_3)_2$	
$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$		$SnCl_2$		$Pb(NO_3)_2$	Pb или $PbO$ , Pb
$K_3H_2IO_6^{**}$		$FeCl_3$		$Pb(CH_3COO)_2$	
Алюмокалиевые квасцы	Al	$FeSO_4$		$NaPO_3$	
Тиосульфат натрия		$FeS$		$Na_4P_2O_7$	
Хромо-аммонийные квасцы	$Cr_2O_3$ или $Cr(OH)_3$	$Fe(NO_3)_3$		$CrO_3$	
Хромокалиевые квасцы	$Cr_2O_3$	$FeC_2O_4$ пирофорный		$Co(NO_3)_2$	
$KI_3$		$CaC_2O_4$		$CoSO_4$	

Примечания: \* – [8, с.135], \*\* – Так же, как  $Na_3H_2IO_6$ , \*\*\* – электролиз расплава.

Преподаватель может предложить в качестве зачетного синтеза один из препаративных синтезов, описанных в шеститомном руководстве по неорганическому синтезу [28-32,40].

### 9.3. Синтезы для внеклассных занятий по химии

Таблица 11

Синтез легкоплавких стекол	Переработка отработанных нитрат- и нитритных растворов
Выращивание кристаллов медного купороса	Переработка отработанных растворов из аппарата Киппа ( $ZnCl_2$ )
Выращивание кристаллов квасцов	Переработка отработанных растворов из аппарата Киппа ( $CaCl_2$ )

Продолжение таблицы 11

Выращивание кристаллов поваренной соли	Переработка отходов серебра
Получение $CaSO_4$ и гипсовых слепков	Переработка отработанных батареек
Получение сплава Вуда и демонстрация "исчезающего креста"	Серебрение засушенных насекомых
Изготовление глазури	KI : Pb – люминофор, активированный свинцом
Получение пиротехнических составов	Изготовление значков методом гальванопластики



## Библиографический список

### Учебная, справочная и монографическая литература

1. Алесковский, В.Б. Химия твердых веществ / В.Б. Алесковский. – М.: Высш. шк., 1978. – 256 с.
2. Алексинский, В.Н. Занимательные опыты по химии: пособие для учителей / В.Н. Алексинский. – М.: Просвещение, 1980. – 127 с.: ил.
3. Анорганикум / Г. Блументаль, З. Энгельс, И. Фиц. и др.; пер. с нем; под ред. Кольдица. – М.: Мир, 1984. – Т. 1.
4. Анорганикум / Г. Блументаль, З. Энгельс, И. Фиц. и др.; пер. с нем; под ред. Кольдица. – М.: Мир, 1984. – Т. 2.
5. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и спец. «Химия» / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1998.
6. Браун, Т. Химия в центре наук: в 2 ч. / Т. Браун, Ю. Лемме; пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – Ч. 1, 2.
7. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ / П.И. Воскресенский. – Л.: Химия, 1970.
8. Гликина, Ф.Б. Химия комплексных соединений: учеб. пособие для студ. пед. ин-тов / Ф.Б. Гликина, Н.Г. Ключникова. – 3-е изд. – М.: Просвещение, 1982.
9. Гроссе, Э. Химия для любознательных: Основы химии и занимательные опыты / Э. Гроссе, Х. Вайсмантель; пер. с нем. Л.Н. Исаевой и А.Б. Томчина. – 3-е изд., стереотипн. – Л.: Химия, 1987.
10. Диккерсон, Р. Дж. Основные законы химии: в 2 т. / Р. Диккерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – Т. 1.
11. Диккерсон, Р. Дж. Основные законы химии: в 2 т. / Р. Диккерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – Т. 2.
12. Зайцев, О.С. Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества: учеб. пособие / О.С. Зайцев. – М.: Высш. шк., 1983.
13. Зайцев, О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции: учеб. пособие для вузов / О.С. Зайцев. – М.: Химия, 1990.
14. Карапетьянц, М.Х. Введение в теорию химических процессов: учеб. пособие для вузов / М.Х. Карапетьянц. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1975.
15. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – Изд. 4-е, пер. и доп. – М.: Химия, 1974.
16. Костромина, Н.А. Химия координационных соединений: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец. вузов / Н.А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик; под ред. Н.А. Костроминой. – М.: Высш. шк., 1990.

17. Ключников, Н.Г. Неорганический синтез: учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. / Н.Г. Ключников. – 2-е изд., перераб. – М.: Просвещение, 1988.
18. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969-1970. Ч. 1-3.
19. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1969-1975. – Т. 1-5.
20. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. В.А. Рабиновича. – М.: Химия, 1982.
21. Крестов, Г.А. Теоретические основы неорганической химии: учеб. пособие для студентов вузов / Г.А. Крестов. – М.: Высш. шк., 1982. – 295 с.
22. Крестов, Г.А. Основные понятия современной химии / Г.А. Крестов, Б.Д. Березин. – 2-е изд., испр. – Л.: Химия, 1986.
23. Леснова, Е.В. Практикум по неорганическому синтезу / Е.В. Леснова. – М.: Высш. шк., 1969.
24. Логинов, Н.Я. Аналитическая химия: учеб. пособие для студентов химико-биол. и биолого-хим. специальностей пед. ин-тов / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. – М.: Просвещение, 1975.
25. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1971.
26. Мусакин, А.П. Оборудование химических лабораторий: справочник / А.П. Мусакин, Ф.Ю. Рачинский, К.Д. Суглобова. – Л.: Химия, 1978.
27. Николаев, Л.А. Неорганическая химия: учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. / Л.А. Николаев. – 2-е изд., перераб. – М.: Просвещение, 1982.
28. Новиков, Г.И. Основы общей химии: учеб. пособие для химико-технолог. спец. вузов / Г.И. Новиков. – М.: Высш. шк., 1988.
29. Ольгин, О. Опыты без взрывов / О. Ольгин. – Изд. 2-е, перераб. – М.: Химия, 1986.
30. Правдин, П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла / П.В. Правдин. – М.: Химия, 1978.
31. Степин, Б.Д. Неорганическая химия: учеб. для хим. и химико-технолог. спец. вузов / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994.
32. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978.
33. Руководство по неорганическому синтезу / М. Баудлер; пер. с нем; под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 1.
34. Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр, О. Глемзер, Г.Л. Грубе и др.; пер. с нем; под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 4.
35. Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр, Ф. Вайгель, Х. Кюнль и др.; пер. с нем; под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 5.
36. Руководство по неорганическому синтезу: уч. пособ. для вузов / И.Г. Горичев, Б.Е. Зайцев, Н.А. Киприянов и др. – М.: Химия, 1997.

37. Руководство по неорганическому синтезу / У. Гофман, В. Рюдольф, А. Хаас и др.; пер. с нем; под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 3.
38. Руководство по неорганическому синтезу / Ф. Губер, М. Шмайсер, П. Шенк и др.; пер. с нем; под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 2.
39. Руководство по неорганическому синтезу / Р. Шольдер, Х. Шварц, Э. Шилль и др.; пер. с нем; под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 6.
40. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и спец. “Химия” / Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 1997.
41. Угай, Я.А. Общая химия: учеб. пособие для студентов ун-тов / Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 1977.
42. Фримантл, М. Химия в действии: в 2 ч. / М. Фримантл; пер. с англ. – М.: Мир, 1998. – Ч. 1.
43. Фримантл, М. Химия в действии: в 2 ч. / М. Фримантл; пер. с англ. – М.: Мир, 1998. – Ч. 2.
44. Химический энциклопедический словарь – М.: Советская энциклопедия, 1983.
45. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988-1992. – Т. 1-5.

#### Периодические издания

46. Александров, А.И. Стабилизация ионов в аномальных состояниях окисления и электронная динамика в оксидных стеклах / А.И. Александров, А.И. Прокофьев, Н.Н. Бубнов // Успехи химии. – 1996. – № 6. – С. 519.
47. Андриевский, Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения / Р.А. Андриевский, А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 1997. – № 1. – С. 57.
48. Андриевский, Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства / Р.А. Андриевский, А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 1995. – № 4. – С. 133
49. Белашенко, Д.К. Компьютерное моделирование структуры и свойств некристаллических оксидов / Д.К. Белашенко // Успехи химии. – 1997. – № 9. – С. 811.
50. Бухтияров, В.И. Металлические наносистемы в катализе / В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько // Успехи химии. – 2001. – №2. – С. 167.
51. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. – 2003. – № 5. – С. 438.
52. Ивановский, А.Л. Сверхпроводящий  $MgB_2$  и родственные соединения: синтез, свойства, электронная структура / А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 2001. – №9. – С. 811.
53. Ивановский, А.Л. Тройные карбиды и нитриды на основе переходных металлов и элементов IIВ- и IVВ-подгрупп: электронное строение и химическая связь / А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 1996. – № 6. – С. 499.

54. Иващенко, А.Л. Борокарбиды интерметаллидов: электронное строение, химическая связь, свойства / А.Л. Иващенко // Успехи химии. – 1998. – № 5. – С. 403.
55. Казин, П.Е. Микрокомпозиты на основе сверхпроводящих купратов / П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – № 10. – С. 960.
56. Келлерман Д.Г. Магнитные свойства сложных оксидов  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Sc-Ni}$ ) с различными типами катионного упорядочения / Д.Г. Келлерман // Успехи химии. – 2001. – №9. – С. 874.
57. Концепция электроотрицательности. Современное состояние проблемы / А.Р. Черкасов, В.И. Галкин, Е.М. Зуева и др. // Успехи химии. – 1998. – № 5. – С. 423.
58. Лазорьяк, Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами / Б.И. Лазорьяк // Успехи химии. – 1996. – № 4. – С. 307.
59. Минскер, К.С. Комплексы хлоридов металлов с протонодонорными соединениями – перспективные катализаторы полифункционального действия для электрофильных процессов / К.С. Минскер, С.Р. Иванова, Р.З. Биглова // Успехи химии. – 1995. – № 4. – С. 462.
60. Мюллер, А. Нанообъекты на основе оксидов металлов: реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие / А. Мюллер, С. Рой // Успехи химии. – 2002. – № 12. – С. 1107.
61. Раков, Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2001. – №10. – С. 934.
62. Сергеев, Г.Б. Нанохимия металлов / Г.Б. Сергеев // Успехи химии. – 2001. – №10. – С. 915.
63. Сложные оксиды со структурами когерентного срастания / А.М. Абакумов, Е.В. Антипов, Л.М. Ковба и др. // Успехи химии. – 1995. – №8. – С. 769.
64. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV-VI групп / В.И. Шаповал, В.В. Малышев, И.А. Новоселова, Х.Б. Кушхов // Успехи химии. – 1995. – № 2. – С. 133.
65. Сорокин, Н.И. Анионпроводящие фторидные и оксифторидные стекла / Н.И. Сорокин // Успехи химии. – 2001. – №9. – С. 901.
66. Сыромятников, В.Г. Полимерные электролиты для литиевых источников тока / В.Г. Сыромятников, Л.П. Паскаль, О.А. Машкин // Успехи химии. – 1995. – № 1. – С. 265.
67. Талисманов, С.С. Химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных кластеров / С.С. Талисманов, И.Л. Еременко // Успехи химии. – 2003. – № 5. – С. 627.
68. Шаповал, В.И. Электрохимически активные частицы и много-электронные процессы в ионных расплавах / В.И. Шаповал, В.В. Соловьев, В.В. Малышев // Успехи химии. – 2001. – №2. – С. 182.

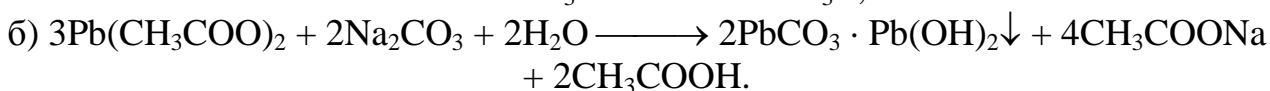
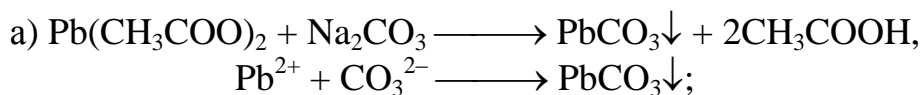
#### Интернет-ресурсы

69. Гомо- и гетероядерные связи на основе металлов 13-15 групп в кристаллических структурах неорганических соединений разной размерности [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.dslib.net/neorganika/gomo-i-geterojadernye-svjazi-na-osnove-metallov-13-15-grupp-v-kristallicheskih.html>
70. Лаборатория направленного неорганического синтеза [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.inorg.chem.msu.ru/inorgsynthesislab/>
71. Нестехиометрия. [Электронный ресурс]. – URL: [http://window.edu.ru/resource/503/21503/files/0105\\_029.pdf](http://window.edu.ru/resource/503/21503/files/0105_029.pdf)
72. Супрамолекулярная химия [Электронный ресурс]. – URL: [http://vatsadze.ru/wp-content/uploads/2015/02/9\\_Supramolecular-Chemistry.pdf](http://vatsadze.ru/wp-content/uploads/2015/02/9_Supramolecular-Chemistry.pdf)
73. Фаза Цинтля [Электронный ресурс]. – URL: <https://chem21.info/info/221220/>

## ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ ЗАЧЕТНОЙ РАБОТЫ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

Задание. Получить белый краситель в ходе взаимодействия ацетата свинца с карбонатом натрия.

### 1. Оценка возможности и условий протекания реакций



Так как реакция протекает с образованием малорастворимого осадка, расчет энергий Гиббса и энтальпий процессов можно не проводить, а пользоваться правилом Бертолле, согласно которому реакции в растворах электролитов протекают в сторону образования малорастворимых веществ (осадков и газов), слабых электролитов и комплексов.

### 2. Характеристики исходных веществ (реагентов) и продуктов реакции<sup>1</sup>

#### Исходные реагенты:

**1.  $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**  – ацетат свинца, так называемый «свинцовый сахар», – кристаллическое вещество.

Соль имеет ионное строение. Связи в ацетат-анионе ковалентные полярные. Механизм их образования обменный. Кристаллогидратная вода входит в состав частично гидратированных катионов твердой соли и связана с ионами свинца ковалентными связями, образовавшимися по донорно-акцепторному механизму. При растворении в воду частично гидратированные катионы свинца гидратируются полностью в соответствии с координационным числом свинца (II), равным шести.

Соль бесцветна, сладковата на вкус, сильно ядовита, хорошо растворима в воде и глицерине. Растворимость соли в воде велика:  $k_{25}(\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2) = 50 \text{ г}$ ,  $k_{100}(\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2) = 200 \text{ г}$ .

При нагревании до  $70^\circ\text{C}$  плавится в кристаллизационной воде.

На воздухе кристаллы свинцового сахара выветриваются с образованием карбоната свинца.

В растворе ацетат свинца диссоциирует и гидролизует. Вступает в реакции обмена с растворами сильных оснований, аммиака, других растворимых солей с образованием нерастворимых соединений свинца (II). Твердый ацетат свинца вступает в реакции обмена с концентрированными серной и фосфорной кислотами, в ходе реакций вытесняется летучая уксусная кислота.

<sup>1</sup> При защите зачетного синтеза преподаватель может попросить проиллюстрировать каждое химическое свойство уравнениями

Гидратированные ионы свинца в водном растворе представляют собой достаточно сильные окислители, в соответствии с довольно высоким значением электродного потенциала ( $E^{\circ}_{298} = -0,126$  В) способны окислять активные металлы. Сильными окислителями ионы свинца (II) окисляются до Pb(IV).

Нерастворимый карбонат свинца можно превратить в ацетат, добавив к осадку раствор уксусной кислоты.

**2.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**  – карбонат натрия, сода, встречается как безводный реактив  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , так и десятиводный кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (кристаллическая сода). Помимо этого, выпускаются  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

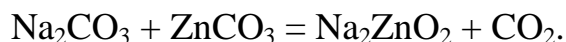
$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – твердое бесцветное вещество ионного состава. Анион имеет треугольное строение ( $\text{sp}^2$ -гибридизация). Треугольный анион полностью симметричен, как заряд иона, так и  $\pi$ -связь в нем делокализованы.

Вещество хрупкое, гигроскопично, растворяется в воде с сильным разогреванием. Растворимость не очень велика:  $k^{20}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 17,69$  г,  $k^{100}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 31,29$  г. Кристаллизуется из водных растворов выше  $112,5$  °С. При температуре ниже  $32$  °С кристаллизуется в виде больших прозрачных моноклинных кристаллов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Между  $32$  °С и  $34,8$  °С кристаллизуется ромбический  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а выше  $34,8$  °С – ромбический  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Кристаллогидрат теряет воду при нагревании в вакууме выше  $120$  °С. Безводное вещество до  $1000$  °С к нагреванию устойчиво, при нормальном давлении разлагается при нагревании выше  $1000$  °С.

Окислительные свойства выражены слабо, проявляются, например, при сплавлении в реакции с углеродом, магнием.

При сплавлении с карбонатами или гидроксидами амфотерных металлов образует соли:



Карбонат-анионы в водном растворе – кислоты Льюиса. Водные растворы имеют сильно щелочную реакцию. Соли и растворы реагируют с более сильными кислотами, растворами гидроксидов щелочноземельных металлов, влажным углекислым газом, сернистым газом.

При хранении на воздухе поглощает  $\text{CO}_2$  и слеживается.

### Техника безопасности при синтезе

1. При обращении с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и его растворами надо беречь глаза и кожу от ожогов.
2. Следует избегать попадания солей свинца в рот. При отравлении солями свинца следует немедленно выпить несколько сырых яиц, 2-3 стакана теплой воды, вызвать рвоту и позвонить в скорую помощь.
3. Маточные растворы нельзя сливать в раковину без предварительного обезвреживания.

### Продукты реакции

**1.  $\text{CH}_3\text{COONa}$**  – ацетат натрия – легко растворимая в воде соль.  $k_{20}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 129,5$  г. Среда растворов – слабощелочная. Нелетучие кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , концентрированные серная и фосфорная кислоты) вытесняют из ацетата натрия уксусную кислоту. При сплавлении со щелочами образует метан.

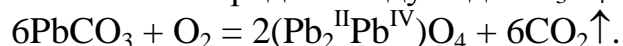
**2.  $\text{PbCO}_3$**  – карбонат свинца.

Тип связи между катионами и анионами соли ионный.

Белое, хрупкое, малорастворимое вещество.  $\text{ПР}(\text{PbCO}_3) = 3,3 \cdot 10^{-14}$ . Не проводит ток, изолятор. Плохо проводит тепло.

При слабом нагревании разлагается, образуя оксид свинца (II) и углекислый газ. При нормальном давлении разложение начинается уже с  $315^\circ\text{C}$ .

Окислительные свойства практически не выражены. Слабый восстановитель, при нагревании выше  $350^\circ\text{C}$  разлагается, а образующийся оксид свинца (II) окисляется кислородом воздуха до  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  по реакции



При обработке кипящей водой образует гидрокарбонат свинца (II). Разлагается сильными кислотами, соляной, бромоводородной, азотной и другими. Разложению способствует предварительное измельчение соли. При пропускании углекислого газа через суспензию карбоната свинца растворяется, образуя кислую соль. При обработке концентрированными растворами щелочей образует гидрокарбонаты свинца (II), в которых координационное число свинца равно четырем. Как и растворы щелочей способствует дисмутации серы, связывая продукты диспропорционирования



**3.  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$**  – гидроксид-карбонат свинца (гидрокарбонат свинца). Одна из основных солей, образуемых свинцом. При изменении соотношения реагентов соотношение  $\text{PbCO}_3$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  в соли может становиться другим. Свойства соли близки свойствам карбоната свинца.

Белое, хрупкое, кристаллическое вещество. Соль малорастворима:  $\text{ПР}(2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2) = 3,5 \cdot 10^{-46}$ .

При слабом нагревании разлагается, образуя оксид свинца, углекислый газ и пары воды.

Как и карбонат свинца в момент разложения может окисляться кислородом воздуха.

Разлагается сильными кислотами.

### 3. Оценка реальности вариантов реакции

1.  $\text{PbCO}_3$ .

По значению ПР легко рассчитать молярную растворимость:

$$L(\text{PbCO}_3) = \sqrt{\text{ПР}(\text{PbCO}_3)} = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$



При такой низкой растворимости можно считать, что весь  $\text{PbCO}_3$  переходит в осадок. Таким образом, можно было бы полагать, что практический выход будет ниже теоретического только из-за потерь при переносе вещества.

## 2. $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ .

На самом деле ведущей реакцией скорее может быть образование основной соли  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  – гидроксид-карбоната свинца (II). Эта соль еще менее растворима в воде, чем  $\text{PbCO}_3$ .  $\text{IP}(2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2) = 3,5 \cdot 10^{-46}$ .

При такой низкой растворимости ее образование становится более выгодным, чем образование  $\text{PbCO}_3$ , не только в щелочной среде (то есть в случае медленного приливания ацетата свинца к раствору карбоната натрия), но и в кислой. Если исходные концентрации ацетата свинца и карбоната натрия равны 1 моль-экв/л, то, пренебрегая разбавлением, осаждение этой соли будет наблюдаться уже при концентрации гидроксид-ионов, равной даже:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{IP}(2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2)}{[\text{CO}_3^{2-}]^2 \cdot [\text{Pb}^{2+}]^3}} = \sqrt{\frac{3,5 \cdot 10^{-46}}{(1^2 \cdot 1^3)}} = 1,87 \cdot 10^{-23} \text{ моль/л.}$$

А ведь даже в сильноокислых растворах при  $\text{pH} = 0$  концентрация гидроксид-ионов не ниже  $10^{-14}$  моль/л.

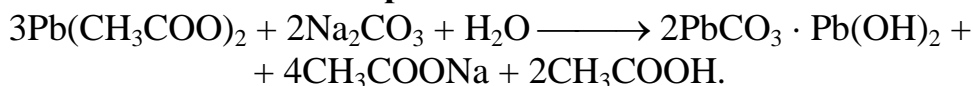
Таким образом, во всем реальном диапазоне значений  $\text{pH}$ , независимо от порядка смешения, продуктом реакции будет только основная соль.

Еще раз отметим, что из-за низкой растворимости основной соли реакция будет практически необратима, и расчет энергии Гиббса и константы равновесия нам не требуются.

Если же предполагается, что реакция будет обратима, то для оценки теоретического выхода необходимо будет рассчитать  $\Delta G$  реакции по уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln K_p.$$

### Материальный баланс



Все расчеты приводим примерно на 5 г продукта или 0,01-0,1 моль вещества.

1. Через молярную массу продукта рассчитаем количество и массу вещества, которую удобно получить.

$$M(\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) = 207 \cdot 3 + 17 \cdot 3 + 60 = 715 \text{ г/моль.}$$

$$0,1 \text{ моль вещества} - 71,5 \text{ г}$$

$$0,01 \text{ моль} - 7,15 \text{ г}$$

$$0,015 \text{ моль} - 10,725 \text{ г.}$$

Таким образом, все расчеты будем вести с целью получения  $\approx 10,72$  г вещества (0,05 моль).

2. Рассчитаем эквивалентные числа ( $Z$ ) для продуктов и исходных веществ:

$$Z(\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) = 6$$

$$Z(\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2) = 2$$

$$Z(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2.$$

(Напомним, что  $Z$  соли – это сумма степеней окисления всех реакционноспособных катионов металла в соли).

3. Рассчитаем эквивалентные количества реагентов и продуктов:

$$\begin{aligned} n_3(\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) &= n_3(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = n_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= Z \cdot n(\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) = 6 \cdot 0,015 \text{ моль} = 0,09 \text{ моль (эквивалентных частиц) или} \\ &\text{моль-экв.} \end{aligned}$$

4. Рассчитаем эквивалентные массы ( $M_3$ ) реагентов:

$$\begin{aligned} M_3(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) &= M(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) / z(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) \\ &= 379 / 2 \text{ г/моль} = 189,5 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= M(\text{Na}_2\text{CO}_3) / z(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 / 2 \text{ г/моль} = \\ &= 53 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

Если раствор карбоната натрия будет готовиться из 10-водного кристаллогидрата, то  $M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / z(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$   
 $= 286 / 2 \text{ г/моль} = 143 \text{ г/моль.}$

5. Рассчитаем массы реагентов:

$$m(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = n_3 \cdot M_3 = 0,09 \text{ моль} \cdot 189,5 \text{ г/моль} = 17,06 \text{ г.}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,09 \text{ моль} \cdot 53 \text{ г/моль} = 4,7 \text{ г.}$$

Если вместо безводной соды взять 10-водный кристаллогидрат, то его масса будет равна:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,09 \text{ моль} \cdot 143 \text{ г/моль} = 12,87 \text{ г.}$$

6. Рассчитаем объемы растворов реагентов:

Обычно готовят 0,5-1 н исходные растворы. Если мы возьмем 1 н растворы, то по формуле  $C_H = n_3 / V$  можно рассчитать, что

$$V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0,09 \text{ моль} / 1 \text{ моль/л} = 0,09 \text{ л или } 90 \text{ мл.}$$

Таким образом, нам нужно приготовить по 90 мл 1 н раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  из исходных кристаллических солей, масса которых нам известна; нагреть растворы до 80 °С и прилить их друг к другу небольшими порциями при непрерывном помешивании. Не обязательно стараться точно выдержать объемы растворов по 90 мл. Главное, чтобы были точно взяты навески солей.

### Выделение продукта

$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  – нерастворимая, практически нетоксичная, мелкокристаллическая соль. На воздухе не окисляется, не выветривается; тяжелое (плотность 7,21 г/см<sup>3</sup>) вещество, образующее “творожистый”, т.е. быстро оседающий осадок. Среда при стехиометрическом смешивании реагентов становится слабокислой.

Все это свидетельствует о том, что нет необходимости использовать защитную атмосферу при выделении продукта и можно использовать оба варианта выделения осадка из раствора: как отстаивание со сливом раствора и декантацией, так и фильтрование через плотный фильтр (“голубая лента”) на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса. Так как продукт содержит

ОН – группы и, следовательно, является термически неустойчивым, то сушить его необходимо в сушильном шкафу при температуре не выше 105 °С или на воздухе, что намного медленнее.

#### **6. Расчет выхода продукта и оценка причин отличия практического выхода от теоретической массы вещества**

$$\eta = (m_{\text{практ.}} / m_{\text{теорет.}}) \cdot 100\%.$$

В этом разделе следует обосновать, почему масса полученного вами вещества меньше (а может быть и больше) массы, рассчитанной теоретически.

##### **Качественный анализ полученного продукта**

Используя знания, полученные в курсе аналитической химии, следует экспериментально доказать соответствие хотя бы качественного состава вашего продукта ожидаемому веществу.

В нашем случае это означает доказать наличие в веществе по крайней мере двух ионов –  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Присутствие ионов свинца легче всего доказать, переведя их в раствор действием азотной кислоты и дальнейшим осаждением ионов  $\text{Pb}^{2+}$  сульфидом натрия и получением осадка сульфида свинца черного цвета. Также ионы свинца (II) можно легко обнаружить добавлением раствора иодида калия к исходному раствору с последующим выпадением в осадок “золотого дождя” иодида свинца.

Присутствие ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  доказывается растворением продукта в кислоте с поглощением газообразного продукта ( $\text{CO}_2$ ) раствором гидроксида бария.

Наличие в продукте ОН- групп можно доказать, нагрев предварительно высушенный при 120-140 °С продукт до температуры разложения основной соли и пропустив газообразные продукты реакции через хлоркальциевую трубку, заполненную безводным сульфатом меди (II).

## ПЛАН-КАРТА СИСТЕМНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЖНОГО ВЕЩЕСТВА

### Состав

1. Составьте стехиометрическую формулу молекулы вещества
2. Классифицируйте элементы, входящие в состав вещества
3. Определите степени окисления элементов входящих в состав вещества

### Классификация

4. Классифицируйте вещество по различным основаниям: составу, типу, летучести, растворимости, окраске, кинетической и термодинамической устойчивости, проявлению окислительно-восстановительных или кислотно-основных свойств
---

### Номенклатура

5. Назовите вещество по номенклатурам IUPAC, ACE, старорусской Гесса-Менделеева. Дайте тривиальное название(я)
--

### Строение вещества

6. Составьте электронные формулы (можно сокращенные) атомов всех элементов, входящих в состав молекулы
7. Изобразите структурную формулу молекулы или молекулярных ионов
8. Составьте электронную диаграмму молекулы или ионов по МВС
9. Классифицируйте все связи в молекуле вещества (по механизму, полярности (неполярности), локализованности и т.д.), используя справочные данные
10. На основе общих теоретических представлений оцените прочность всех связей и сравните результаты рассуждений с табличными значениями энергий диссоциации связей
11. Определите общее число $\sigma$ - и $\pi$ -связей в молекуле вещества
12. Укажите число $\sigma$ -связей, образованных центральным атомом с ближайшим окружением
13. Определите число неподеленных пар
14. Определите число неспаренных электронов
15. Используя справочные данные об электроотрицательности и (или) дипольных моментах связей, классифицируйте связи в молекуле вещества по степени полярности
16. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома в молекуле
17. Изобразите стереохимическую (пространственную) формулу молекулы
18. Предскажите значения валентных углов в молекуле

19. Используя представления о полярности связей в молекуле и степени симметричности молекулы, предскажите степень полярности молекулы в целом. Подтвердите ваш прогноз справочными значениями дипольного момента молекулы
20. Используя представления о размере молекулы, прочности отдельных связей и положений теории поляризации, оцените поляризуемость вещества
21. Определите, какого типа связи, водородные или Ван-дер-Ваальсовы (ВдВ), отвечают за взаимодействие молекул вещества в жидком и твердом состоянии
22. Если между молекулами действуют ВдВ связи, определите, какой или какие тип(ы) связи в большей степени ответственны за это взаимодействие
23. Определите тип кристаллической решетки вещества в твердом состоянии
24. Исходя из геометрии молекулы, степени её симметричности, поляризуемости, степени защищенности центрального атома (атомов) оцените возможность реакции вещества с полярным растворителем, в первую очередь, с водой

### Термодинамические функции

25. Проанализируйте справочные значения энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ_{298}$ ), энтропии образования ( $S_f^\circ_{298}$ ), энергии Гиббса ( $\Delta_f G^\circ_{298}$ ) вещества и определите, можно ли синтезировать вещество при стандартных условиях из простых веществ
26. Если величина $\Delta G^\circ_{298}$ для вещества в справочниках отсутствует, рассчитайте ее примерное значение по формуле $\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T \cdot S^\circ_{298}$
27. Используя величину средней энтальпии образования связей в веществе (отношение энтальпии образования к примерному числу связей в одном моль вещества), оцените устойчивость вещества

### Физические свойства

На основе пунктов 6-24 блока «Строение» составьте таблицу предполагаемых физических свойств вещества, обратив внимание:

28. на органолептические свойства – наличие или отсутствие запаха, вкуса, цвета вещества и его раствора;
29. термические (тепловые) свойства – температуры плавления и кипения, теплопроводность в различных агрегатных состояниях; агрегатное состояние при стандартных условиях;
30. механические свойства – хрупкость (ковкость), пластичность (непластичность) кристаллического вещества, плотность вещества в трех агрегатных состояниях;
31. оптические свойства – прозрачность или непрозрачность, способность

поглощать свет в разных диапазонах спектра (ИК, видимый диапазон, УФ);
32. летучесть (нелетучесть), способность к сублимации (возгонке) при обычном или пониженном давлении;
33. электропроводность твердого вещества, его расплава и растворов;
34. магнитные свойства (пара-диамагнитность, ферромагнитность);
35. растворимость в полярных и неполярных растворителях
36. Используя справочные таблицы, сопоставьте предсказанные вами физические свойства с табличными значениями. Постарайтесь выявить причины расхождений, если они имеются. Результаты оценки физических свойств вещества представьте в виде таблицы

### Химические свойства

37. Используя знания о строении молекул вещества, энергии связей в нем, предскажите, насколько устойчивым будет вещество при стандартных условиях, нагревании (до сотен градусов), прокаливании (до тысяч °С). При этом не забудьте оценить устойчивость продуктов реакции при выбранных вами температурных условиях. Составьте уравнение(я) возможной(ных) реакции(й)
38. Рассчитайте степени окисления атомов всех элементов, входящих в состав вещества. Составьте схемы допустимых (возможных) изменений степеней окисления для атома каждого элемента. Выявите, какие окислительно-восстановительные (ОВ) свойства мог бы проявлять атом каждого элемента вещества
39. Используя схему генетических связей классов неорганических веществ, подберите подходящие восстановители и окислители и составьте уравнения реакций, системно характеризующих (ОВ) свойства вещества
40. Используя справочные данные о значениях энергий Гиббса, энтальпий образования, энтропий образования вещества, оцените возможность протекания этих реакций (пункт 26) в стандартных условиях
41. Оцените состояние вещества в его растворе, например, водном: какова форма вещества, молекулярная или ионная, какие ионы образуются? Если наблюдается диссоциация вещества, уточните, какова степень их сольватации (гидратации). Используя справочные данные о значениях ОВ потенциалов, подберите окислители и восстановители и оцените возможность протекания ОВ реакций в растворах. Составьте уравнения выбранных вами реакций
42. Если возможно, составьте уравнения электролиза вещества и его растворов
43. Сравните прочность и полярность различных типов связей в молекуле

вещества и составьте прогноз его кислотно-основных свойств
44. Составьте уравнения возможной самодиссоциации вещества
45. Используя ряд сравнительной силы кислот (оснований), выберите растворители, в которых вещество проявляет кислые свойства, а в других – основные свойства
46. Сопоставьте данные вашего прогноза с величиной (величинами) констант диссоциации вещества в водных растворах
47. Оцените отношение растворов вещества к индикаторам
48. Составьте уравнения реакций, отражающие кислотно-основные свойства вещества и его ионов в реакциях самоионизации, диссоциации под действием растворителя, взаимодействия с оксидами, гидроксидами
49. Используя схему генетических связей классов неорганических веществ и справочные данные о значениях энергий Гиббса, энтальпий образования, энтропий образования, летучести веществ, оцените для данного вещества возможность протекания высокотемпературных реакций обмена с солями
50. Используя справочные данные о летучести, растворимости, значениях энергий Гиббса или энтальпий образования гидратированных ионов и веществ, оцените <i>осадительные</i> и <i>вытеснительные</i> свойства вещества и его ионов в растворах.
51. Подтвердите возможность проявления осадительных и вытеснительных свойств на основе справочных значений соответствующих констант равновесия (ионного произведения воды, диссоциации, произведения растворимости)
52. Используя данные о строении вещества, оцените способность вещества или продуктов его диссоциации в растворе участвовать в реакциях присоединения к оксидам, солям (комплексобразования). Составьте уравнения соответствующих реакций
53. Если вещество малорастворимо в воде, используя величины констант произведения растворимости и устойчивости комплексов, выберите реагент, который способен растворить вещество и перевести его в устойчивый комплекс
54. Приведите уравнения специфичных для данного вещества реакций, например, реакций дегидратации
55. Для каждого приведенного вами химического процесса на основе $\Delta G$ рассчитайте константу равновесия при стандартных условиях

### Кинетика химических реакций

Ранее вы рассмотрели, как характеризовать химические свойства вещества на термодинамическом и стехиометрическом уровне, то есть на уровне оценки возможности протекания реакций, написания соответствующих стехиометрических уравнений, количественной оценки их химического равновесия. Однако полное представление о химической реакции складывается только тогда, когда известен ее механизм, величины констант скоростей и

энергий активации каждой реакции в целом (феноменологические значения), величины констант скоростей и энергий активации для каждой элементарной реакции, если реакция протекает в несколько стадий. Поэтому для каждой реакции приведите, если это возможно:

1) механизм реакции: ионный, радикальный, цепной, цепной разветвленный и т.д.;
2) справочные значения энергий активации, предэкспоненциальных множителей, констант скорости;
3) условия проведения реакции: катализаторы, температуры, диапазоны рабочих давлений

### **Получение вещества**

56. Приведите уравнения реакций, характеризующих промышленные и лабораторные способы получения вещества
57. Проведите комплексный анализ способов получения вещества. При этом обратите внимание на экономичность синтеза, доступность и стоимость исходных реактивов, технику безопасности, особенности методики синтеза, наличие отходов синтеза и пути их возможной утилизации или обезвреживания

### **Применение**

58. Укажите наиболее важные области применения вещества
---



## МОДУЛЬНАЯ ПЛАН-КАРТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСОКИСЛОТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА

Задание: Опишите строение, физические и химические свойства серной кислоты, используя нижеприведенный план

Физические константы:

$l(\text{S}-\text{O}) = 0,154 \text{ нм}$ ;  $l(\text{S}=\text{O}) = 0,143 \text{ нм}$ ;  $l(\text{H}-\text{O}) = 0,096 \text{ нм}$ ;  $E(\text{S}-\text{O}) = 265 \text{ кДж/моль}$ ;  $E(\text{S}=\text{O}) \sim 525 \text{ кДж/моль}$ ;  $\chi(\text{S}) = 2,58$ ,  $\chi(\text{O}) = 3,44$ ,  $\chi(\text{H}) = 2,20$  (Полинг);  $\mu(\text{H}_2\text{SO}_4) > 0$ ;  $T_{\text{плав.}} = 10^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип.}} = 340^\circ\text{C}$  (с разложением);  $\eta(\text{H}_2\text{SO}_4) = 156,9 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ;  $1/\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0135 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ;  $1/\rho(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,61 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Таблица 1

1. Составьте стехиометрическую формулу молекулы серной кислоты
2. Классифицируйте серную кислоту по различным основаниям
3. Назовите вещество по номенклатурам IUPAC, ACE, старорусской. Дайте тривиальное название(я)
4. Составьте электронные формулы (можно сокращенные) атомов всех элементов, входящих в состав молекулы
5. Изобразите структурную формулу молекулы
6. Составьте электронную диаграмму молекулы по МВС
7. Классифицируйте все связи в молекуле вещества (по механизму, полярности (неполярности), локализованности и т.д., используя справочные данные
8. На основе общих теоретических представлений оцените прочность всех связей и сравните результаты рассуждений с табличными значениями энергий диссоциации связей
9. Определите общее число $\sigma$ - и $\pi$ -связей в молекуле вещества
10. Укажите число $\sigma$ -связей, образованных центральным атомом с ближайшим окружением
11. Определите число неподеленных пар
12. Определите число неспаренных электронов
13. Используя справочные данные об электроотрицательности и (или) дипольных моментах связей, классифицируйте связи в молекуле вещества по степени полярности
14. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома в молекуле
15. Изобразите стереохимическую (пространственную) формулу молекулы
16. Предскажите значения валентных углов в молекуле
17. Используя представления о полярности связей в молекуле и степени симметричности молекулы, предскажите степень полярности молекулы в целом. Подтвердите ваш прогноз справочными значениями дипольного момента молекулы

18. Используя представления о размере молекулы, прочности отдельных связей и положений теории поляризации, оцените поляризуемость вещества
19. Определите, какого типа связи, водородные (а) или Ван-дер-Ваальсовы (ВдВ) (б), отвечают за взаимодействие молекул вещества в жидком и твердом состоянии
20. Если, между молекулами действуют ВдВ связи, определите какой или какие тип(ы) связи в большей степени ответственны за это взаимодействие
21. Определите тип кристаллической решетки вещества в твердом состоянии
22. Исходя из геометрии молекулы, степени её симметричности, поляризуемости, степени защищенности центрального атома (атомов), оцените возможность реакции вещества с полярным растворителем, в первую очередь, с водой
23. На основе пунктов 1-20 составьте таблицу предполагаемых физических свойств вещества, обратив внимание: на органолептические свойства – наличие или отсутствие запаха, вкуса, цвета вещества и его раствора; термические и тепловые свойства – температуры плавления и кипения, теплопроводность в различных агрегатных состояниях; агрегатное состояние при стандартных условиях; механические свойства – хрупкость (ковкость), пластичность (непластичность) кристаллического вещества; оптические свойства – прозрачность или непрозрачность, способность поглощать свет в разных диапазонах спектра (ИК, видимый диапазон, УФ); летучесть (нелетучесть); электропроводность твердого вещества, его расплава и растворов; магнитные свойства (пара-диамагнитность, ферромагнитность); растворимость в полярных и неполярных растворителях

Результаты оценки физических свойств вещества представьте в виде таблицы 2.

Таблица 2

Параметр	Оценка	Параметр	Оценка
Цвет вещества Цвет раствора		Запах	
Темп. плавления (Р = 101, 3 кПа),		Темп. кипения (Р = 101, 3 кПа),	
И т.д.			

Таблица 3

24. Используя справочные таблицы, сопоставьте предсказанные вами физические свойства с табличными значениями. Постарайтесь выявить причины расхождений, если они имеются
25. Используя знания о строении молекул вещества, энергии связей в нем, предскажите, насколько устойчивым будет вещество при стандартных условиях, нагревании (до сотен градусов), прокаливании (до тысяч °С). При этом не забудьте оценить устойчивость продуктов реакции при выбранных вами температурных условиях. Составьте уравнение(я) возможной(ных) реакции(й)
26. Рассчитайте степени окисления атомов всех элементов, входящих в состав вещества. Составьте схемы допустимых (возможных) изменений степеней окисления для атома каждого элемента. Выявите, какие окислительно-восстановительные (ОВ) свойства мог бы проявлять атом каждого элемента вещества
27. Используя схему генетических связей классов неорганических веществ, выберите подходящие восстановители и окислители и составьте уравнения реакций, системно характеризующих (ОВ) свойства вещества
28. Используя справочные данные о значениях энергий Гиббса, энтальпий образования, энтропий образования вещества, оцените возможность протекания этих реакций (пункт ) в стандартных условиях
29. Оцените состояние вещества в его растворе, например, водном: какова форма вещества, молекулярная или ионная, какие ионы образуются? Если наблюдается диссоциация вещества, уточните, какова степень их сольватации (гидратации). Используя справочные данные о значениях ОВ потенциалов, выберите окислители и восстановители и оцените возможность протекания ОВ реакций в растворах. Составьте уравнения выбранных вами реакций.
30. Если возможно, составьте уравнения электролиза вещества и его растворов
31. Сравните прочность и полярность различных типов связей в молекуле вещества и составьте прогноз его кислотно-основных свойств
32. Составьте уравнения возможной самодиссоциации вещества
33. Используя ряд сравнительной силы кислот (оснований), выберите растворители, в которых вещество проявляет кислые свойства, а в других – основные свойства
34. Сопоставьте данные вашего прогноза с величиной (величинами) констант диссоциации вещества в водных растворах
35. Оцените отношение растворов вещества к индикаторам
36. Составьте уравнения реакций, отражающие кислотно-основные свойства вещества и его ионов в (реакции самоионизации, диссоциации под действием растворителя, взаимодействия с оксидами, гидроксидами)
37. Используя схему генетических связей классов неорганических веществ и справочные данные о значениях энергий Гиббса, энтальпий образования,

энтропий образования, летучести веществ, оцените для данного вещества возможность протекания высокотемпературных реакций обмена с солями
38. Используя справочные данные о летучести, растворимости, значениях энергий Гиббса или энтальпий образования гидратированных ионов и веществ, оцените осадительные и <i>вытеснительные</i> свойства вещества и его ионов в растворах
39. Подтвердите возможность проявления осадительных и вытеснительных свойств на основе справочных значений соответствующих констант равновесия (ионного произведения воды, диссоциации, произведения растворимости)
40. Используя данные о строении вещества, оцените способность вещества или продуктов его диссоциации в растворе участвовать в реакциях присоединения к оксидам, солям (комплексобразования). Составьте уравнения соответствующих реакций
41. Если вещество малорастворимо в воде, используя величины констант произведения растворимости и устойчивости комплексов, выберите реагент, который способен растворить вещество и перевести его в устойчивый комплекс
42. Приведите уравнения специфичных для данного вещества реакций, например, реакций дегидратации
43. Приведите уравнения реакций, характеризующих промышленные и лабораторные способы получения вещества
44. Для составленных вами уравнений реакции выберите справочные данные, характеризующие кинетику реакций: константы скоростей, величины предэкспонентов, энергий активации, катализаторы, диапазон рабочих температур и давлений
45. Укажите наиболее важные области его применения

## ПЛАН ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛИ С ИОНОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА (НА ПРИМЕРЕ ОКСОСОЛИ)

### Классификация

1. Классифицируйте соль по разным основаниям (средняя, основная, кислая и т.д.).

### Номенклатура

1. Назовите соль по номенклатурным правилам IUPAC, ACE, старорусской номенклатуре. Приведите тривиальное название.

### Состав

1. Составьте стехиометрическую формулу соли.
2. Перечислите, какие атомные частицы входят в состав соли.

### Строение

1. Если в состав соли входит молекулярный (многоэлементный) анион или катион, составьте их структурные формулы.
2. Классифицируйте связи в молекулярном ионе (ионах), анионе и опишите механизм образования химических связей в нем.
3. Составьте электронную диаграмму молекулярного иона (ионов).
4. Предскажите тип гибридизации орбиталей центрального атома и валентные углы в молекулярном ионе (ионах). Сравните результаты прогноза со справочными данными.
5. Определите типы всех связей в молекулярном ионе (ионах), степень их полярности. Если необходимо, используйте для этого справочные данные об электроотрицательностях элементов и о дипольных моментах связей между элементами, входящими в состав аниона.
6. На основе общих теоретических представлений оцените прочность всех связей в молекулярных ионах и сравните результаты рассуждений с табличными значениями энергий диссоциации связей.
7. Определите общее число  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекулярном ионе (ионах).
8. Укажите число  $\sigma$ -связей, образованных центральным атомом молекулярного иона (ионов) с ближайшим окружением.
9. Если в молекулярном ионе имеются  $\pi$ -связи, степень локализации (делокализации)  $\pi$ -связей центрального атома молекулярного с периферийными атомами.
10. Изобразите стереохимическую (пространственную) формулу молекулярного иона.
11. Предскажите значения валентных углов в молекулярном ионе.
12. Если соль способна при нагревании и соблюдении необходимых условий, например, пониженном давлении, переходить в парообразное состояние и существовать в виде молекул, составьте графическую формулу молекулы соли.

13. Используя представления о полярности связей и степени симметричности молекулы, предскажите степень полярности молекулы парообразной соли в целом. Если для молекулы имеются справочные данные, подтвердите ваш прогноз справочными значениями дипольного момента молекулы.
14. Используя представления о размере и заряде катионов и анионов, прочности отдельных связей в молекулярных ионах и положений теории поляризации, оцените а) поляризуемость молекулярного аниона одноатомным катионом; б) если катион, как и анион, представляет собой молекулярную частицу, оцените взаимное поляризующее действие катиона и аниона друг с другом.
15. Определите тип кристаллической решетки вещества в твердом агрегатном состоянии.
16. Дайте прогноз строения соли в аморфном состоянии.

#### Термодинамические функции состояния

1. Проанализируйте справочные значения энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ_{298}$ ), энтропии образования ( $S_f^\circ_{298}$ ), энергии Гиббса ( $\Delta_f G^\circ_{298}$ ) соли и определите, можно ли синтезировать вещество при стандартных условиях из простых веществ? Используя величину средней энтальпии образования связей в веществе (отношение энтальпии образования к примерному числу связей в одном моль вещества), оцените устойчивость вещества.

#### Физические свойства

На основе анализа строения вещества, его термодинамических характеристик составьте таблицу предполагаемых физических свойств вещества, выделив при этом следующие группы свойств и свойства:

1. Органолептические свойства: цвет вещества и его растворов; наличие или отсутствие запаха, консистенция, вкус.
2. Механические свойства: агрегатное состояние при стандартных условиях, плотность твердого вещества, хрупкость (ковкость), пластичность (непластичность) кристаллического и аморфного вещества, вязкость расплава (если он способен существовать).
3. Тепловые (термические) свойства: температуры плавления и кипения (если вещество способно плавиться и даже кипеть, не разлагаясь); теплопроводность твердого вещества, его расплава и растворов, температуры аллотропных или полиморфных превращений.
4. Оптические свойства: светопоглощение в различных диапазонах спектра (ИК-, видимый, УФ); способность к излучению в нагретом состоянии; прозрачность (непрозрачность) монокристаллов, стекол и порошков, зависимость прозрачности от чистоты и размеров кристаллов, количества дефектов в них и т.д.
5. Магнитные свойства (парамагнитность, диамагнитность, ферромагнитность, ферримагнитность).
6. Летучесть (нелетучесть), способность к возгонке.

7. Растворимость в полярных и неполярных растворителях (ограниченная или бесконечная). Молярная и массовая растворимость для ограниченно растворимых веществ. Для малорастворимых веществ величина произведения растворимости.

Используя справочные таблицы, сопоставьте предсказанные вами свойства с табличными значениями. Постарайтесь выявить причины расхождений, если они имеются.

#### Химические свойства

1. Используя знания о строении соли, энергии связей в нем, энтальпии образования и энергии Гиббса предскажите, насколько устойчивым будет вещество при стандартных условиях, нагревании, прокаливании. При этом не забудьте оценить устойчивость продуктов реакции при выбранных вами температурных условиях. Составьте уравнение(я) возможной(ных) реакции(й).
2. Рассчитайте степени окисления атомов всех элементов, входящих в состав соли. Составьте схемы допустимых (возможных) степеней окисления для атома каждого элемента. Выявите, какие окислительно-восстановительные (ОВ) свойства мог бы проявлять атом каждого элемента. Дайте прогноз ОВ свойств вещества.
3. Используя схему генетических связей классов неорганических веществ, выберите возможные восстановители и окислители и составьте уравнения реакций, системно характеризующих ОВ свойства соли.
4. Используя справочные данные о значениях энергий Гиббса, энтальпий образования, энтропий образования веществ, оцените возможность протекания реакций между солью и выбранными вами окислителями и восстановителями в стандартных условиях.
5. Оцените состояние вещества в его растворе, например, водном (полная или частичная диссоциация соли, какие ионы образуются при растворении и диссоциации, степень сольватации (гидратации) ионов). Используя справочные данные о значениях окислительно-восстановительных потенциалов, оцените возможность протекания реакций этого типа в растворах.
6. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций соли в твердой фазе и растворах.
7. Еще раз рассмотрите строение катиона и аниона, их способность поляризоваться и поляризовать, наличие неподеленных электронных пар и пустых валентных орбиталей, протонов, способных отщепляться под действием молекул растворителя и составьте прогноз его кислотно-основных (КО) свойств. Оцените, насколько сильной кислотой Бренстеда или Льюиса являются катионы и анионы соли. Сопоставьте данные вашего прогноза с величиной (величинами) констант диссоциации, протолиза, гидролиза.
8. Оцените отношение растворов вещества к индикаторам.

9. Составьте уравнения реакций, отражающие кислотно-основные свойства вещества и его ионов в реакции самоионизации, диссоциации под действием растворителя, гидролиза, взаимодействия с оксидами, гидроксидами, солями.
10. Если это необходимо, используя схему генетических связей классов неорганических веществ и справочные данные о значениях энергий Гиббса, энтальпий образования, энтропий образования, летучести веществ, оцените для данного вещества возможность протекания реакций обмена, замещения при разных температурных условиях и агрегатных состояниях.
11. Если это необходимо, используя справочные данные о летучести, растворимости, значениях энергий Гиббса или энтальпий образования гидратированных ионов и веществ, оцените осадительные и вытеснительные свойства вещества и его ионов в растворах.
12. Подтвердите возможность проявления осадительных и вытеснительных свойств на основе справочных значений соответствующих констант равновесия (ионного произведения воды, диссоциации, произведения растворимости).
13. Используя данные о строении вещества, оцените способность вещества или продуктов его диссоциации в растворе участвовать в реакциях присоединения (комплексообразования). Составьте уравнения соответствующих реакций
14. Если вещество малорастворимо в воде, используя величины констант произведения растворимости и устойчивости комплексов, выберите реагент, который способен растворить вещество и перевести его в устойчивый комплекс.

#### Получение соли

1. Приведите уравнения реакций, характеризующие промышленные и лабораторные способы получения соли.
2. Дайте комплексную оценку предложенных способов получения, укажите способы, наиболее приемлемые для синтеза в условиях учебной лаборатории

#### Применение

Укажите основные направления и отрасли применения соли.



## ПРИМЕР СИСТЕМНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСОСОЛИ (СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ)

### Классификация

Средняя, кислородсодержащая соль, образованная катионом слабого основания и сильной кислоты.

### Номенклатура

Сульфат алюминия – допустимое по IUPAC короткое название.

Полное название по номенклатурным правилам IUPAC – тетраоксосульфат (VI) алюминия.

Старорусское название – сернокислый алюминий.

Названия кристаллогидратов алюминия:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – декагидрат сульфата алюминия;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – октадекагидрат сульфата алюминия.

### Состав

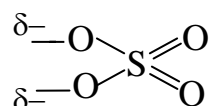
Стехиометрическая формула безводной соли –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

В состав соли входят атомные частицы трех р-элементов Al, S и O.

### Строение

В состав соли входят атомные катионы алюминия, электронная формула которых  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 3d^0$  или сокращенно  $[\text{Ne}] 3s^0 3p^0 3d^0$ . Это катионы с большим зарядом и достаточно большим отношением величины заряда к поверхности катиона, то есть с достаточно высокой для р-элементов поверхностной плотностью заряда.

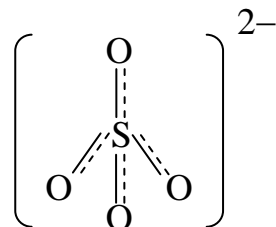
В состав соли входят молекулярные (многоядерные) сульфат-анионы, строение которых можно описать в первом приближении следующим образом:



В молекулярном анионе все химические связи ковалентные. Механизм образования – обменный. Дважды возбужденный атом серы имеет шесть неспаренных электронов, каждый атом кислорода также имеет по два валентных электрона. В рамках метода валентных связей (ВС) центральный атом образует с четырьмя атомами кислорода четыре  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи. Все связи локализованные. Разность электроотрицательностей кислорода и серы  $\Delta \text{Э.О.} = \text{Э.О.}(\text{O}) - \text{Э.О.}(\text{S}) = 3,50 - 2,60 = 0,90$ . Поэтому связи S-O – сильно полярные.

Так как атом серы образует с кислородом четыре  $\sigma$ - связи и не имеет больше ни неподеленных пар, ни неспаренных электронов, то число гибридных атомных орбиталей (ГАО) равно 4, следовательно, тип гибридизации –  $sp^3$ . Соответствующая геометрическая форма молекулярного аниона – тетраэдр.

Так как все связи как по энергии, так и по длине должны быть идентичны, то в рамках гипотезы о делокализации  $\pi$ -связей считаем, что  $\pi$ -связи в анионе делокализованы. Всего атомов в анионе пять, то есть, в анионе имеются две пятицентровые делокализованные  $\pi$ -связи. Сульфат-анион – высокосимметричная тетраэдрическая частица:

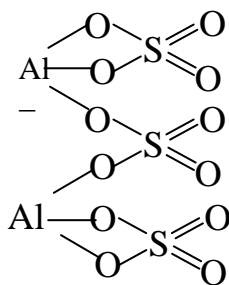


В нем делокализованы  $\pi$ -связи (в анионе две пятицентровых делокализованных  $\pi$ -связи), так и заряд иона (на каждом атоме кислорода есть частичный заряд  $\delta^-$ ).

Валентные углы в анионе –  $109^\circ 28'$ .

В твердом состоянии между катионами алюминия и сульфат-анионами действуют ионные силы. Они ненаправлены и ненасыщаемы, довольно прочны.

Если сульфат алюминия был бы способен находиться в паровой фазе в виде молекул, то графическую формулу сульфата алюминия можно было бы отразить в следующем виде:



### Термодинамические функции

$\Delta H^\circ_{298}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = -3493 \text{ кДж/моль}$ ;  $S^\circ_{298}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 239,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ . Энтальпия образования сульфата алюминия весьма отрицательна, что свидетельствует о принципиальной возможности получения его из простых веществ, но не говорит о высокой устойчивости вещества. Грубый оценочный расчет средней энергии связи, сделанный в предположении, что в одном моль формульных единиц сульфата алюминия содержится порядка 20 моль различных связей, приводит к величине менее 200 кДж  $\left( \frac{-3493 \text{ кДж}}{20 \text{ моль}} \approx -175 \text{ кДж} \right)$ . Это дает возможность предположить, что сульфат алюминия не очень прочное вещество, что и подтверждается на практике.

### Физические свойства

Органолептические: твердое, белое, кристаллическое вещество, без запаха, на вкус за счет реакции гидролиза с водой слюны должно быть кисловатым.

Механические свойства: не очень плотное –  $\rho(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 2,71$ ;  $\rho(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1,71$ ;  $\rho(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 1,69 \text{ г/см}^3$ ; не очень твердое (раздавливается при достаточно слабом механическом усилии), хрупкое, непластичное, нековкое вещество.

Термические свойства: безводный сульфат, не достигая температуры плавления, разлагается при температуре  $770^\circ\text{C}$ ; твердое вещество, как и все твердые вещества ионного строения, имеет низкую теплопроводность. Кристаллогидраты при нагревании плавятся в собственной воде и затем разлагаются. Например,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  плавится при температуре  $86,5^\circ\text{C}$ .

Электрические свойства: твердый сульфат алюминия, полученный при стехиометрическом соотношении реактивов – диэлектрик (изолятор), водный раствор сульфата алюминия проводит электрический ток – проводник второго рода.

Оптические свойства: Как говорилось выше, порошкообразный сульфат алюминия – белый (свет рассеивается на мелких частицах вещества). Монокристаллы сульфата алюминия должны быть прозрачны в видимом диапазоне и, как и все соли, образованные s- и p-элементами, должны поглощать в инфракрасном (ИК) и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах спектра. Прозрачность реальных монокристаллов уменьшается с увеличением размеров кристаллов за счет влияния дефектов кристаллической решетки.

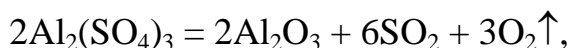
Магнитные свойства: ионы алюминия и сульфат-анионы не имеют неспаренных электронов. Сульфат алюминия должен быть диамагнитен и не проявлять ферромагнитных свойств.

Растворимость: в полярных растворителях, например, воде, растворяется хорошо, в неполярных растворителях, например диэтиловом эфире, – плохо.

## **Химические свойства**

### **1. Термическая устойчивость**

По сравнению с другими оксосолями, например, нитратами, безводный сульфат алюминия более устойчив. Он разлагается при в диапазоне температур  $770-860^\circ\text{C}$ :



Кристаллогидраты полностью обезвоживаются при температуре выше  $400^\circ\text{C}$ ..



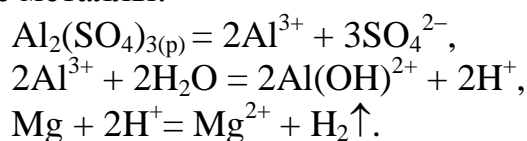
### **2. Окислительно-восстановительные (ОВ) свойства**

При обычной температуре сульфат алюминия не проявляет ни окислительных ни восстановительных свойств ( $\text{Al}^{3+}$  – очень слабый окислитель, атом  $\text{S}^{+6}$  в анионе экранирован от нуклеофильных частиц симметричным барьером из четырех атомов кислорода и химически не активен).

При высоких температурах за счет атомарного кислорода – продукта разложения сульфата, окислительные свойства проявляет и сульфат алюминия:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Mg} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{MgO}$ .

Продукты высокотемпературной ОВ реакции будут различны в зависимости от соотношения реагентов и температуры (возможно сплавление продуктов с образованием солей, образование более сложных алюминатов). Таким образом, поведение сульфата алюминия в присутствии восстановителей при нагревании ничем не отличается от поведения термически неустойчивых оксосолей других металлов.

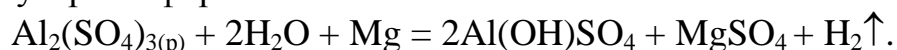
В водных растворах ни катион алюминия, ни сульфат-анион не проявляют ОВ свойств. Вместе с тем, за счет гидролиза раствор сульфата алюминия может окислять активные металлы:



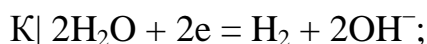
Суммарный процесс:



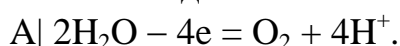
в молекулярной форме



Так как сульфат алюминия содержит катионы алюминия, электродный потенциал восстановления которых намного меньше, чем потенциал воды, то в процессе электролиза раствора сульфата алюминия на катоде вместо катионов алюминия восстанавливается вода



потенциал окисления сульфат-анионов намного больше потенциала окисления воды, поэтому на аноде окисляется вода



Таким образом, процесс электролиза раствора сульфата алюминия сводится к электролизу воды.

### 3. Кислотно-основные свойства

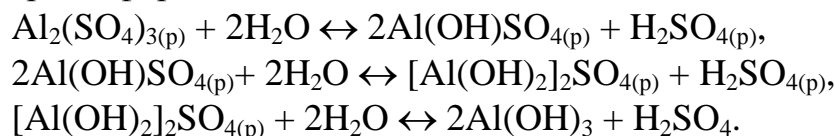
Гидратированный анион алюминия согласно теории Бренстеда является донором протонов, то есть проявляет кислотные свойства; гидратированный сульфат-анион является донором электронных пар (акцептором протона), следовательно, как по теории кислот и оснований Льюиса, так и по теории кислот и оснований Бренстеда является основанием, правда, достаточно слабым. Поэтому в водных растворах катионы сульфата алюминия способны вступать в реакции с основаниями Бренстеда (гидролиза, осаждения, присоединения (комплексообразования)). Анион (основание) должен, соответственно, вступать в реакции с кислотами. Так как основные свойства сульфата выражены очень слабо, то в водных растворах сульфат ион не гидролизует, но в обменные реакции осаждения вступает в реакции:

– гидролиза по катиону:

в сокращенной ионной форме

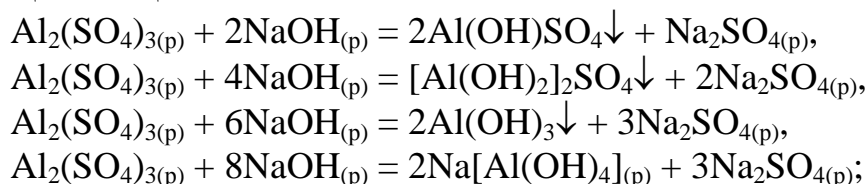
- $\text{Al}^{3+}_{(p)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+}_{(p)} + \text{H}^{+}_{(p)}$ ,
- $\text{Al}(\text{OH})^{2+}_{(p)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_2]^{+}_{(p)} + \text{H}^{+}_{(p)}$ ,
- $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{+}_{(p)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^{+}_{(p)}$ .

в молекулярной форме:

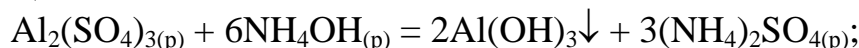


Здесь и ниже  $\leftrightarrow$  – символ обратимости.

– реакции со щелочами:

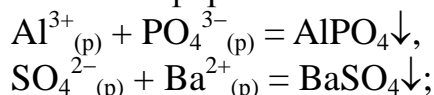


– реакции со слабыми основаниями:

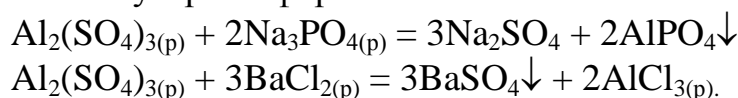


– с солями, содержащими многозарядные анионы, приводящими к осаждению или катиона алюминия или аниона сульфата

в ионной форме

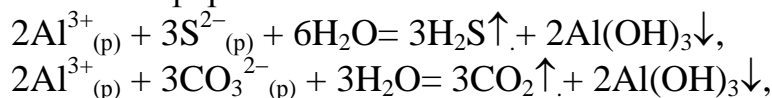


в молекулярной форме

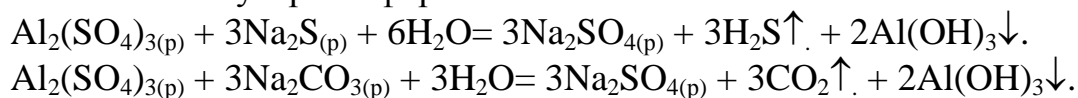


– реакции с солями слабых кислот, приводящие к совместному гидролизу:

в ионной форме



в молекулярной форме



### Получение сульфата алюминия

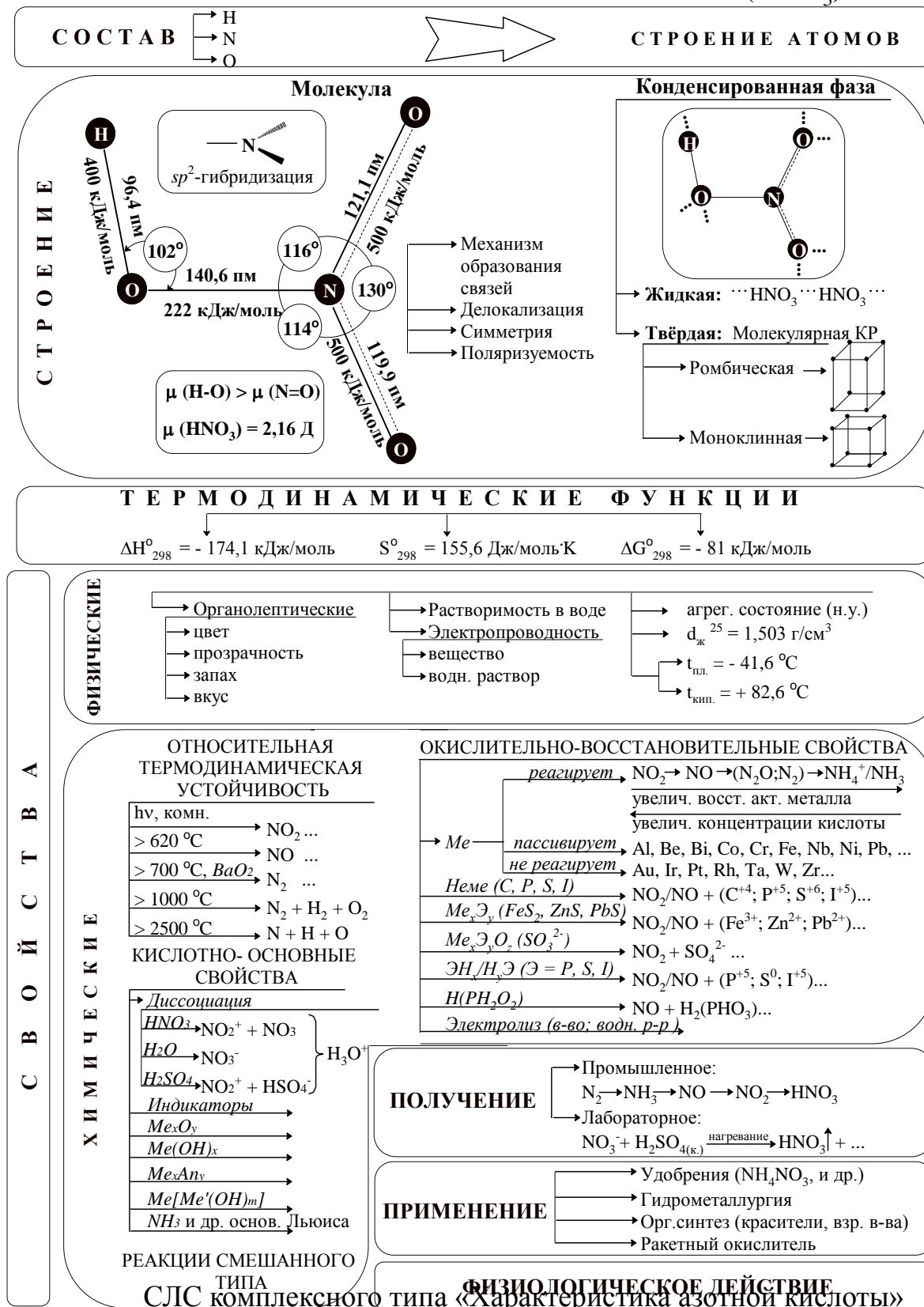
Основные способы получения сульфата алюминия – действие разбавленной серной кислоты на алюминий или алюминийсодержащие реагенты основного характера:

- 1)  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(p)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ ;
- 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (если оксид алюминия прокален при температуре около 1000 °С, то он теряет способность растворяться в кислоте);
- 3)  $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Все три способа дают возможность получить достаточно чистый продукт, не содержащий каких-либо примесей.

# СТРУКТУРНО-ЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА (СЛС) «План характеристики азотной кислоты»

## ХАРАКТЕРИСТИКА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ (HNO<sub>3</sub>)



## УЧЕБНО-МОДУЛЬНАЯ КАРТА (МАРШРУТ) «АЗОТНАЯ КИСЛОТА»

### УЭ 0. Цели и задачи<sup>1</sup>

Закрепить знания об  $\text{HNO}_3$  и ее растворах. Сформировать системное представление о строении, физических и химических свойствах, химизмах промышленных и лабораторных способов получения, применения  $\text{HNO}_3$  и ее растворов.

### УЭ 1. Строение молекулярных частиц

#### А. Молекула

1. Как следует называть  $\text{HNO}_3$  по номенклатуре IUPAC в настоящее время (приведите не менее трех допустимых названий).
2. Укажите, какие типы химических связей наблюдаются в молекуле  $\text{HNO}_3$ ?
3. Каков механизм(ы) образования химических связей в молекуле  $\text{HNO}_3$ ?
4. Сколько  $\sigma$ - и  $\pi$ - связей в молекуле  $\text{HNO}_3$ ?
5. Сколько  $\sigma$ - связей соединяют центральный атом азота с атомами кислорода в молекуле  $\text{HNO}_3$ ?
6. Сколькими резонансными структурами можно описать строение молекулы  $\text{HNO}_3$ ? Изобразите их.
7. Изобразите схему строения молекулы  $\text{HNO}_3$ , используя гипотезу о делокализации  $\pi$ - связи. Сколько центров одновременно обслуживает  $\pi$ - связь в молекуле  $\text{HNO}_3$ ?
8. По разности электроотрицательностей оцените меру полярностей связей Н-О и N-О в молекуле  $\text{HNO}_3$ ? Какая связь более полярна? Какая связь преимущественно будет атакываться полярным растворителем, например, водой?
9. Какой тип гибридизации валентных орбиталей атома азота характерен для молекул  $\text{HNO}_3$ ?
10. Какая форма молекулы характерна для молекулы  $\text{HNO}_3$ ? Насколько эта фигура симметрична?
11. Дипольный момент молекулы  $\text{HNO}_3$  больше нуля или равен ему? Мотивируйте ваше мнение?
12. С какой стороны и какие участки молекулы  $\text{HNO}_3$  более доступны для атаки молекулярными частицами-нуклеофилами (частицами восстановителя)?

#### Б. Молекулярный анион $\text{NO}_3^-$

13. Как меняется степень симметричности нитрат-аниона по сравнению с молекулой  $\text{HNO}_3$ ?

---

<sup>1</sup> УЭ – учебный элемент.

14. Одинакова ли степень делокализации  $\pi$ -связи в молекуле  $\text{HNO}_3$  и нитрат-анионе? Поясните схематически.

15. Термодинамическая (ТДУ) и кинетическая устойчивость (КУ), окислительно-восстановительные (ОВ) и кислотно-основные (КО) способности нитрат-аниона и молекулы  $\text{HNO}_3$  различны. Как это связано с их строением?

16. Если бы нитрат-анион был бы способен существовать в виде одиночных частиц в газовой фазе, то каким бы был его дипольный момент, равным нулю или больше его?

#### В. Гидратированный анион $[\text{NO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}]^-$

17. Каков механизм гидратации нитрат-анионов в водном растворе? Какими связями связаны между собой нитрат-анион и молекулы воды первой гидратной оболочки?

18. Можно ли точно определить число молекул воды, гидратирующих нитрат-анион, если разбавление достаточно большое?

19. Как и почему различаются реакционная способность безводного и гидратированного нитрат-аниона?

20. Можно ли говорить о возможности существования неустойчивой ортоазотной кислоты  $\text{H}_3\text{NO}_4$ ? При какой мольной доле воды в растворе кислоты и каких температурных условиях можно говорить о возможности образования ортоформы азотной кислоты?

21. Если молекулярная частица  $\text{H}_3\text{NO}_4$  способна существовать, хотя бы в растворе, то каким, скорее всего, будет ее строение?

#### Г. Гидратированный протон (ион гидроксония)

22. Обычно гидратированный протон записывают как  $\text{H}_3\text{O}^+$  или упрощенно  $\text{H}^+_{(\text{p})}$ . Какое минимальное число молекул воды согласно современным научным данным присоединяет протон в водном растворе и как следует записывать его формулу в этом случае?

23. Какие типы химической связи наблюдаются в ионе гидроксония?

24. Протон  $\text{H}^+$  постоянно находится в составе первично образовавшегося иона гидроксония или же он способен мигрировать в пределах льдоподобной сетки воды от молекулы к молекуле?

25. Какой тип гибридизации АО можно приписать каждому атому кислорода, входящему в состав таких частиц, как  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ?

#### Д. Конденсированная фаза (жидкая, твердая)

26. Какие связи преимущественно образуются между молекулами  $\text{HNO}_3$  в жидком и твердом агрегатном состоянии? Какие значения энергии (их интервал) характерен для таких связей (кДж/моль)?

27. Почему для безводной  $\text{HNO}_3$  температуры плавления и кипения достаточно высоки ( $-41,6^\circ\text{C}$  и  $+82,6^\circ\text{C}$  соответственно)?

28. Какие нехимические связи дополнительно к химическим силам образуются между молекулами  $\text{HNO}_3$  в жидком и твердом агрегатном состоянии? В каком интервале может изменяться энергия этих связей (кДж/моль)? Какой из трех типов этих связей дает больший вклад во



взаимодействие молекул  $\text{HNO}_3$  друг с другом? Насколько велик вклад нехимических связей, может им можно пренебречь?

29. Какие молекулярные частицы, включая продукты автоионизации и фотохимической диссоциации, могут присутствовать в жидкой безводной  $\text{HNO}_3$ ?

30. Какие молекулярные частицы, включая продукты диссоциации под действием молекул воды и фотохимической диссоциации, могут присутствовать в водном растворе  $\text{HNO}_3$ ?

31. Какие вторичные продукты взаимодействия гидратированных ионов (двойники, тройники, квадруполь и др.) можно обнаружить в растворе  $\text{HNO}_3$ ? Составьте их графические формулы.

### **УЭ 2. Термодинамические характеристики $\text{HNO}_3$**

32. Используя справочные значения  $\Delta_f G^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$ ,  $S_f^\circ$  для веществ однотопного строения ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$ ), сравните устойчивость этих веществ.

33. Используя справочные значения  $\Delta_f G^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$ ,  $S_f^\circ$ , рассчитайте  $\Delta G$  реакции разложения  $\text{HNO}_3$  и объясните, почему азотная кислота способна разлагаться при стандартных условиях?

### **УЭ 3. Физические свойства $\text{HNO}_3$**

34. В какой цвет окрашены пары, жидкая безводная и твердая (монокристаллическая и измельченная в порошок)  $\text{HNO}_3$ ? В какой цвет окрашены очень концентрированные и разбавленные водные растворы  $\text{HNO}_3$ ?

35. Способны ли проводить электрический ток пар, жидкая безводная, твердая  $\text{HNO}_3$ , ее водные растворы? Сформулируйте суждение для каждого случая и предложите объяснение для каждого вашего суждения.

36. Насколько хорошо проводят тепло парообразная, жидкая, твердая  $\text{HNO}_3$ ? Объясните каждое ваше суждение.

37. Почему  $\text{HNO}_3$  хорошо растворима в воде? Можно ли получить насыщенный и пересыщенный раствор  $\text{HNO}_3$  в воде?

38. Насколько тверды, по вашему мнению, кристаллы  $\text{HNO}_3$ ? Сильное или слабое усилие потребуется, чтобы разрушить (раздавить) монокристаллы  $\text{HNO}_3$  размером 3-4 мм? Сравните прочность кристаллов  $\text{HNO}_3$  с прочностью кристаллов  $\text{NaCl}$ .

39. Каковы другие механические свойства твердой  $\text{HNO}_3$ ? Является ли это вещество ковким, пластичным, хрупким?

### **УЭ 4. Химические свойства**

При характеристике химических свойств  $\text{HNO}_3$  целесообразно предварительно составить схему генетических превращений ВКНС и давать характеристику  $\text{HNO}_3$ , основываясь на этой схеме.

#### 4.1. Термодинамическая устойчивость

40. Составьте уравнение реакции разложения  $\text{HNO}_3$  при стандартной температуре под действием дневного света.
41. Составьте уравнение реакции разложения  $\text{HNO}_3$  при температуре, превышающей  $625^\circ\text{C}$ , учитывая, что к этому моменту весь  $\text{NO}_2$ , практически, разложится до  $\text{NO}$ .
42. Составьте уравнение реакции разложения  $\text{HNO}_3$  при температуре, превышающей  $900^\circ\text{C}$ , учитывая, что к этому моменту весь  $\text{NO}$ , практически, разложится до молекулярного азота.
43. Составьте уравнение реакции разложения  $\text{HNO}_3$  при температуре, превышающей  $1200^\circ\text{C}$ , учитывая, что, начиная с температуры, близкой к  $1000^\circ\text{C}$ , начинается термическая диссоциация воды.
44. Составьте уравнение реакции разложения  $\text{HNO}_3$  при температуре, превышающей  $2000^\circ\text{C}$  с учетом разложения диоксида азота.
45. Какие продукты в основном будут наблюдаться при нагревании  $\text{HNO}_3$  до температуры, превышающей  $3000^\circ\text{C}$ ?

#### 4.2. Окислительно-восстановительные (ОВ) свойства

46. Как известно,  $\text{HNO}_3$  и растворы этого вещества проявляют сильные окислительные свойства. Однако с золотом, платиной, вольфрамом, ксеноном и многими другими металлами и благородными газами  $\text{HNO}_3$  не реагирует. Используя таблицы ОВ потенциалов, объясните причины «неспособности» азотной кислоты окислить эти вещества.
47. Несмотря на то, что ОВ потенциал концентрированной  $\text{HNO}_3$  достаточно высок, чтобы окислить такие металлы как  $\text{Be}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pb}$  и др, концентрированная  $\text{HNO}_3$  ( $w \geq 70\%$ ) не только не окисляет их, но и пассивирует. После обработки ею эти металлы теряют способность окисляться многими другими, сильными окислителями. Объясните причины такого явления.
48. Азотная кислота способна окислить, практически, любой представитель ВКНС: гидрид металла, металл, оксид металла, гидроксид многовалентного металла, элементид водорода как основного, так и кислого характера, неметалл, оксид неметалла, оксокислоту как бескислородную соль, так и оксо соль в соответствии со схемой, приведенной в приложении 7.
49. Составьте уравнение реакции окисления гидроксида натрия концентрированной  $\text{HNO}_3$ .
50. Составьте уравнение реакции окисления кальция концентрированной  $\text{HNO}_3$ .
51. Составьте уравнения окисления ртути и серебра концентрированной  $\text{HNO}_3$ .
52. Составьте уравнения окисления магния, железа и алюминия разбавленной ( $w \leq 30\%$ )  $\text{HNO}_3$ .
53. Составьте уравнения окисления цинка, железа и алюминия очень разбавленной ( $w \approx 30\%$ )  $\text{HNO}_3$ . Учтите, что часть аммиака, до которого

восстановится  $\text{HNO}_3$ , не успеет связаться свободной кислотой в соль аммония, поэтому возможно образование как нитрата аммония, так и газообразного аммиака.

54. Составьте уравнение реакции окисления оксида железа (II) избытком разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

55. Составьте уравнение реакции окисления гидроксида железа (II) избытком разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

56. Составьте уравнение реакции окисления нитрата железа (II) избытком разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

57. Составьте уравнение реакции окисления карбоната железа (II) избытком разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

58. Составьте уравнение реакции окисления йодида калия концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

59. Составьте уравнение реакции окисления сульфида аммония концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

60. Составьте уравнение реакции окисления фосфина  $\text{PH}_3$  до ортофосфорной кислоты концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

61. Составьте уравнение реакции окисления HI избытком концентрированной азотной кислоты при нагревании.

62. Составьте уравнения реакций окисления серы и фосфора избытком концентрированной азотной кислоты при нагревании и возвращении газообразных продуктов окисления в реактор.

63. Составьте уравнение реакции окисления оксида фосфора (III) до ортофосфорной кислоты действием раствора  $\text{HNO}_3$ .

64. Составьте уравнение реакции окисления фосфорноватистой кислоты разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

65. Почему азотная кислота чаще восстанавливается до молекулярных частиц, содержащих лишь один атом азота ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) и значительно реже образует частицы, в составе которых присутствуют два атома азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ )?

66. Почему реакционные свойства нитрат-иона в водном растворе при  $\text{pH} \geq 7$  выражены весьма слабо? Какие условия следует создать, чтобы нитрат-ион в растворе стал проявлять окислительные свойства?

67. Известно, что гидратированные катионы магния, практически, не проявляют никаких окислительных свойств. Тем более, невозможна реакция между раствором нитрата магния и медью. Но если к суспензии меди в растворе нитрата магния добавить разбавленной серной кислоты, то начинается протекать реакция с выделением бесцветного, плохо пахнущего газа. Составьте уравнение этой реакции и объясните причины такого химического процесса (или процессов).

#### 4.3. Кислотно-основные свойства $\text{HNO}_3$ и ее растворов

68. Составьте уравнение реакции самоионизации (автоионизации)  $\text{HNO}_3$ .

69. Составьте уравнение реакции диссоциации  $\text{HNO}_3$  в водном растворе.

70. Составьте уравнение(я), описывающее(ие) процесс диссоциации  $\text{HNO}_3$  в безводной серной кислоте.
71. В раствор концентрированной азотной кислоты добавили индикатор (лакмус или метиловый оранжевый). В какой цвет окрасится кислота в том и другом случае? Как изменится окраска раствора со временем?
72. Какая из молекулярных частиц, присутствующих в смеси концентрированных азотной и серной кислот, является «нитрующим агентом» азотной кислоты?
73. Составьте уравнение реакции взаимодействия азотной кислоты с оксидом меди (II).
74. Составьте уравнение реакции взаимодействия азотной кислоты с гидроксидом цинка.
75. Составьте уравнение реакции взаимодействия азотной кислоты с газообразным аммиаком.
76. Составьте уравнение реакции взаимодействия азотной кислоты с водным раствором аммиака.
77. Составьте уравнение реакции взаимодействия азотной кислоты с карбонатом натрия.
78. Составьте уравнение реакции взаимодействия азотной кислоты с силикатом натрия.
79. Составьте уравнение реакции взаимодействия азотной кислоты с тетрагидроксоцинкатом натрия.
80. Составьте уравнение реакции взаимодействия азотной кислоты с сульфатом тетраамминмеди (II).

#### **УЭ 5. Получение $\text{HNO}_3$ . Царская водка и другие окисляющие смеси**

81. Приведите уравнение реакции лабораторного получения азотной кислоты.
82. Приведите уравнения реакций, отражающие химизм промышленного способа получения азотной кислоты. Укажите условия, которые необходимо реализовать на каждой стадии процесса получения кислоты.
83. Объясните, какие химические реакции протекают при смешении концентрированных хлороводородной и азотной кислот. Каково тривиальное название этой смеси? Для чего она используется? Составьте уравнения реакций этой смеси кислот с золотом и платиной (в продуктах реакции степень окисления  $\text{Au}$  равна + 3,  $\text{Pt}$  – + 4).
84. В чем сходство и в чем различие в окислительном действии смеси концентрированных азотной и соляной кислот (царской водки) и смеси концентрированных азотной и фтороводородной кислот?

#### **УЭ 6. Применение**

85. Перечислите наиболее крупные области применения  $\text{HNO}_3$  в технике, промышленности.
86. Приведите несколько примеров крупнотоннажного применения  $\text{HNO}_3$  в неорганической и органической химии.

87. Какое применение  $\text{HNO}_3$  находит в производстве взрывчатых веществ?
88. Иногда филателисты «чистят» старые монеты с помощью азотной кислоты. Насколько оправдана такая операция и допустимо ли ее проведение в домашних условиях?

### **Физиологическое действие, техника безопасности**

89. Каково физиологическое действие азотной кислоты на организм человека и какие меры безопасности следует предпринимать при работе с ней?
90. Как концентрированная азотная кислота действует на кожу человека, при попадании в глаза?
91. Какие меры необходимо срочно предпринять при попадании азотной кислоты в глаза, на кожу?
92. Как следует отбирать  $\text{HNO}_3$  из большой бутылки в более мелкую посуду?
93. Как действуют на органы дыхания пары азотной кислоты?
94. Как защитить органы дыхания от действия паров азотной кислоты при переливе  $\text{HNO}_3$  из большой бутылки в тару меньшего объема?
95. Можно ли «отмыть» следы воздействия  $\text{HNO}_3$  на кожу человека? Поясните с помощью схемы соответствующего химического процесса.
96. Известно, что концентрированную серную кислоту разбавляют, осторожно приливая кислоту в воду. Для концентрированной азотной кислоты такого ограничения в учебных практикумах нет. Поясните различия в свойствах этих кислот. Всегда ли азотная кислота при разбавлении водой более безопасна, чем серная?
97. Каковы дополнительные меры предосторожности при работе со смесями азотной и галогеноводородных кислот, состав которых приведен в задании 84?

**ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ-2<sup>1</sup>****(Химики шутят)**

Каждый химик, который учился в вузе, знает правила поведения в химической лаборатории:

Если Вы пришли куда-нибудь – вначале поздоровайтесь, а уж потом проверьте, туда ли попали, куда шли. Если все же не туда, не утомляйте нас своим присутствием.

Если Вы откупорили что-то, закупорьте. Если у Вас в руках жидкое – не разлейте, порошкообразное – не рассыпьте, газообразное – не выпустите наружу.

Если включили, выключите. Если открыли, закройте.

Если разобрали, соберите. Если не можете собрать, позовите на помощь умельцев. Если Вы не разбирали, не вздумайте собирать.

Если Вы пользуетесь чем-то, содержите в порядке. Если Вы привели что-то в беспорядок, сделайте, как было.

Если Вы сдвинули что-нибудь, верните на место.

Если Вы хотите воспользоваться чем-нибудь чужим, спросите разрешения.

Если Вы одолжили, верните.

Если Вы не знаете, как это действует, – ради Бога, не трогайте.

Если это Вас не касается, не вмешивайтесь.

Если Вы не знаете, как это делается, – лучше спросите.

Если не можете что-либо понять – почешите голову. Если все равно не поняли, то и не пытайтесь.

Если Вы "горите" на работе – постарайтесь, чтобы у Вас ничего не загорелось.

Если у Вас что-либо взорвалось – проверьте, живы ли Вы.

Если Вы собрались уйти – уходите.

Если не усвоили этих правил – даже и не входите в лабораторию!

---

<sup>1</sup> Со страницы «Химики шутят» сайта <http://www.alhimik.ru>

Учебное издание

**Андреева Галина Юрьевна  
Шабаршин Валентин Михайлович  
Красникова Елена Михайловна**

## **НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**

Учебное пособие  
Издание 2-е, дополненное

Подписано в печать 17.12. 2021 г.  
Формат 60×84 1/16.  
Гарнитура Time New Roman.  
Бумага для копировальной техники.  
9,7 п.л. Тираж 300 экз.  
Заказ № 1820.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Липецкий государственный педагогический  
университет имени П.П. Семенова-Тян-Шанского»  
398020, г. Липецк, ул. Ленина, 42

Отпечатано в отделе редакционно-печатной деятельности  
ЛГПУ имени П.П. Семенова-Тян-Шанского  
398020, г. Липецк, ул. Ленина, 42

