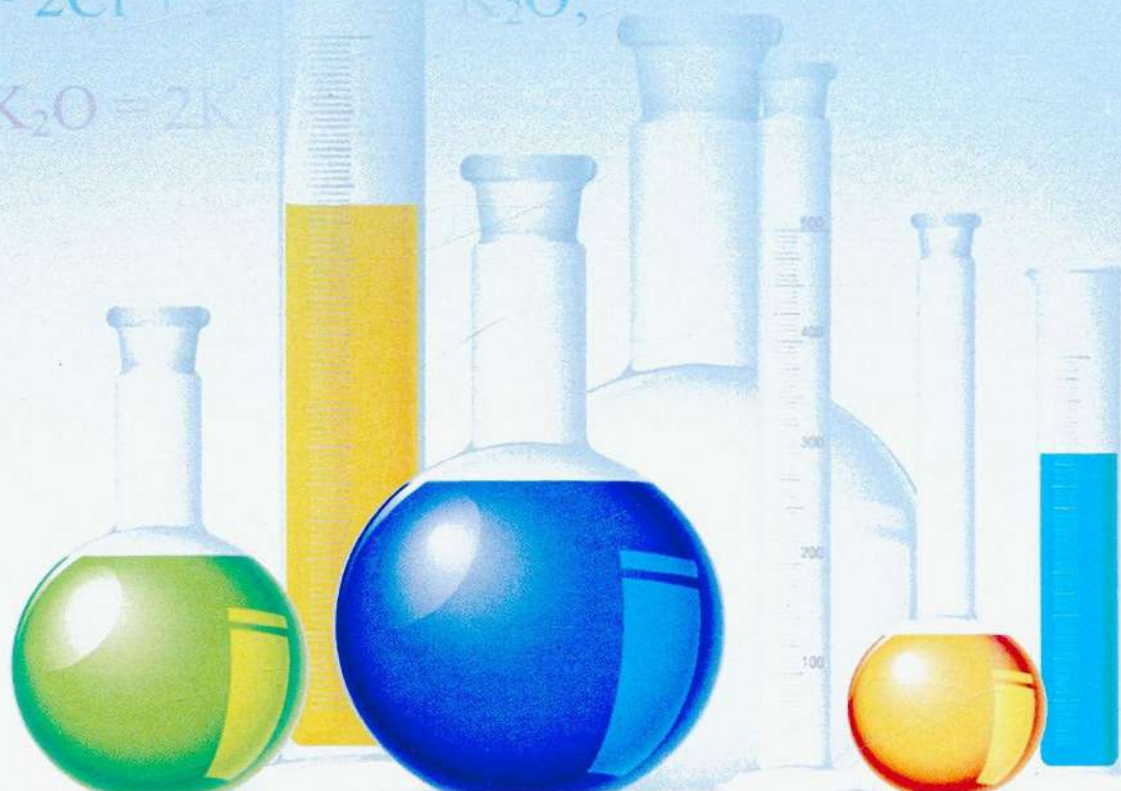


# ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ



Российский государственный педагогический университет  
им. А. И. Герцена



# ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

*Учебное пособие*

Санкт-Петербург  
Издательство РГПУ им. А. И. Герцена  
2020



УДК 546.05  
ББК 24.1  
П69

*Печатается по рекомендации кафедры  
неорганической химии РГПУ им. А. И. Герцена*

*Авторы:* канд. пед. наук, доц. **А. Н. Лёвкин** (гл. 1),  
канд. тех. наук, доц. **В. В. Горбунова** (гл. 2),  
канд. хим. наук, доц. **А. Ю. Вахрушев** (гл. 3),  
канд. хим. наук, доц. **Е. И. Исаева** (гл. 4, 8),  
канд. хим. наук, доц. **М. В. Пузык** (гл. 5),  
д-р хим. наук, проф. **Т. Б. Бойцова** (гл. 6),  
д-р хим. наук, проф. **А. М. Тимонов** (гл. 7),  
канд. хим. наук, доц. **Л. П. Ардашева** (гл. 8).

*Научный редактор:* зав. кафедрой неорганической химии, д-р хим. Наук **Т. Б. Бойцова**

П69 **Практикум** по неорганическому синтезу: учебное пособие / под ред.  
Т. Б. Бойцовой. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2020. —  
188 с.

ISBN 978-5-8064-2912-5

Учебное пособие содержит краткие теоретические сведения по синтезу неорганических соединений, методики синтеза веществ, примеры расчетов, необходимых для выполнения практических работ, сведения для идентификации продуктов синтеза и индивидуальные задания для самостоятельной работы студентов.

Учебное пособие предназначено для подготовки обучающихся факультета химии по направлениям 04.03.01 Химия (профиль «Химия») и 44.03.01 Педагогическое образование (профиль «Химическое образование»).

УДК 546.05  
ББК 24.1

ISBN 978-5-8064-2912-5

© Коллектив авторов, 2020  
© О. В. Гирдова, оформление обложки, 2020  
© Издательство РГПУ им. А. И. Герцена, 2020



# СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	7
----------------	---

## ГЛАВА 1. Лаборатория неорганического синтеза: основное оборудование и методы работы

1.1. Общие правила работы в химической лаборатории .....	9
1.2. Химические реактивы .....	10
1.3. Химическая посуда и принадлежности .....	12
1.3.1. Стеклопосуда .....	13
1.3.2. Фарфоровая посуда .....	18
1.3.3. Мытье химической посуды .....	18
1.3.4. Металлические принадлежности .....	19
1.4. Весы и взвешивание .....	20
1.5. Измельчение и смешивание .....	21
1.6. Нагревание. Прокаливание .....	22
1.7. Выпаривание .....	24
1.8. Высушивание химических веществ .....	26
1.8.1. Высушивание на открытом воздухе при комнатной температуре .....	26
1.8.2. Высушивание при нагревании .....	26
1.8.3. Высушивание в эксикаторе .....	27
1.8.4. Высушивание осадков при помощи органических растворителей .....	28
1.9. Фильтрование и декантация .....	28
1.9.1. Общие положения .....	28
1.9.2. Фильтрование при обычных давлении и температуре .....	30
1.9.3. Фильтрование под вакуумом .....	31
1.9.4. Горячее фильтрование .....	32
1.9.5. Промывание осадков .....	32
1.10. Работа с газами .....	33
1.10.1. Приборы для получения газов .....	34
1.10.2. Хранение газов .....	36
1.10.3. Очистка и высушивание газов .....	40
1.10.4. Техника безопасности при работе с газами .....	43

## ГЛАВА 2. Приготовление растворов

2.1. Методические рекомендации по приготовлению растворов .....	45
2.2. Определение плотности растворов .....	47
2.3. Примеры расчетов при приготовлении растворов .....	48
2.3.1. Растворы, концентрация которых выражена в виде массовой доли растворенного вещества (процентная концентрация, $\omega$ ) .....	48
2.3.2. Растворы с молярной концентрацией .....	51
2.3.3. Растворы с эквивалентной (нормальной) концентрацией .....	52



2.4. Лабораторные работы .....	53
2.4.1. Перечень оборудования и химической посуды: .....	53
2.4.2. Приготовление водных растворов щелочей .....	53
2.4.2.1. Приготовление растворов щелочи из твердых веществ .....	54
2.4.2.2. Приготовление разбавленных водных растворов из концентрированных растворов щелочей .....	54
2.4.3. Приготовление водных растворов кислот .....	55
2.4.3.1. Приготовление водных растворов серной кислоты .....	55
2.4.3.2. Приготовление водных растворов соляной кислоты .....	56
2.4.3.3. Приготовление водных растворов азотной кислоты .....	56
2.4.3.4. Приготовление водных растворов уксусной кислоты .....	57
2.4.4. Приготовление водных растворов солей .....	58
2.4.4.1. Приготовление водных растворов солей из безводных солей .....	58
2.4.4.2. Приготовление растворов солей из кристаллогидратов .....	59
2.5. Индивидуальные задания .....	60

### **ГЛАВА 3. Перекристаллизация веществ**

3.1. Методические рекомендации по перекристаллизации веществ .....	65
3.2. Расчеты, связанные с перекристаллизацией .....	66
3.3. Проведение перекристаллизации .....	69
3.4. Лабораторные работы .....	72
3.5. Индивидуальные задания .....	72

### **ГЛАВА 4. Термические и металлотермические методы синтеза**

4.1. Общая характеристика термических методов синтеза .....	77
4.2. Особенности металлотермических процессов .....	78
4.3. Лабораторные работы .....	86
4.3.1. Реакции термического разложения .....	86
4.3.1.1. Получение оксида железа (III) .....	86
4.3.1.2. Получение оксидов цинка и магния .....	87
4.3.2. Металлотермические реакции .....	88
4.3.2.1. Методика проведения металлотермических процессов .....	88
4.3.2.2. Меры предосторожности при проведении металлотермических реакций .....	90
4.3.2.3. Аллюминотермическое получение хрома .....	90
4.3.2.4. Аллюминотермическое получение марганца .....	91
4.3.2.5. Аллюминотермическое получение железа, кобальта и никеля ...	92
4.3.2.6. Аллюминотермическое получение феррохрома .....	93
4.4. Индивидуальные задания .....	93

### **ГЛАВА 5. Реакции обмена в синтезе неорганических соединений**

5.1. Основные закономерности протекания ионно-обменных реакций .....	98
5.2. Синтезы с применением ионитов .....	101
5.2.1. Иониты .....	101



5.2.2. Общие закономерности ионного обмена .....	103
5.3. Лабораторные работы .....	105
5.3.1. Получение пероксида бария .....	105
5.3.2. Получение ортоборной кислоты .....	105
5.3.3. Получение оксида хрома (VI) .....	106
5.3.4. Получение дихромата аммония .....	107
5.3.5. Получение гидрата оксалата калия .....	108
5.3.6. Получение метаванадата аммония .....	109
5.3.7. Получение гидрата ацетата меди (II) .....	110
5.3.8. Получение иодоводородной или бромоводородной кислот .....	111
5.4. Индивидуальные задания .....	113

## **ГЛАВА 6. Окислительно-восстановительные синтезы неорганических веществ**

6.1. Окислители и восстановители в неорганическом синтезе .....	117
6.2. Влияние условий на протекание окислительно-восстановительных реакций .....	119
6.3. Правила техники безопасности при выполнении синтезов .....	122
6.4. Лабораторные работы .....	122
6.4.1. Получение иода из лабораторных остатков .....	122
6.4.2. Получение меди из пентагидрата сульфата меди (II) .....	124
6.4.3. Получение иодистого азота .....	124
6.4.4. Получение иодида аммония .....	125
6.4.5. Получение иодида калия .....	126
6.4.6. Получение иодата калия .....	128
6.4.7. Получение тиосульфата натрия .....	128
6.4.8. Получение сульфата железа (II) .....	130
6.4.9. Получение нитрата железа (III) .....	131
6.4.10. Получение хлорида меди (I) .....	132
6.4.11. Получение хлорида меди (II) .....	133
6.5. Индивидуальные задания .....	134

## **ГЛАВА 7. Электрохимический синтез неорганических веществ**

7.1. Применение электрохимических процессов для синтеза неорганических соединений .....	139
7.2. Правила техники безопасности при проведении электрохимических синтезов .....	143
7.3. Лабораторные работы .....	144
7.3.1. Получение меди .....	145
7.3.2. Получение кадмия .....	145
7.3.3. Получение марганца .....	146
7.3.4. Получение порошка цинка .....	146
7.3.5. Получение порошка меди .....	147
7.3.6. Получение оксида марганца (IV) .....	147
7.4. Индивидуальные задания .....	148



## ГЛАВА 8. Синтез координационных соединений

8.1. Общая характеристика методов синтеза координационных соединений .....	152
8.1.1. Реакции обмена лигандов в водных и неводных растворах .....	152
8.1.2. Окислительно-восстановительные, в том числе электрохимические реакции .....	154
8.1.3. Реакции темплатного синтеза .....	156
8.1.4. Каталитические реакции .....	157
8.1.5. Прямые синтезы .....	158
8.2. Лабораторные работы .....	160
8.2.1. Синтез координационных соединений в результате реакций обмена лигандов в водных растворах .....	160
8.2.1.1. Синтез гидрата сульфата тетраамминмеди (II) .....	160
8.2.1.2. Синтез бромида (иодида) гексаамминникеля (II) .....	161
8.2.1.3. Синтез тригидрата триоксалатоферрата (III) калия .....	163
8.2.1.4. Синтез дигидрата диоксалатокупрата (II) калия .....	164
8.2.1.5. Синтез глицината меди (II) .....	165
8.2.2. Синтез координационных соединений в результате окислительно-восстановительных реакций в водных растворах .....	166
8.2.2.1. Синтез тригидрата триоксалатохромата (III) калия .....	166
8.2.2.2. Синтез гексанитритокобальтата (III) натрия (комплекс Фишера) .....	167
8.2.2.3. Синтез хлорида гексаамминкобальта (III) .....	167
8.2.2.4. Синтез хлорида хлоропентаамминкобальта (III) .....	169
8.2.2.5. Синтез тригидрата сульфата карбонатотетраамминкобальта (III) .....	170
8.2.2.6. Синтез нитрата гексаамминкобальта (III) .....	171
8.2.2.7. Синтез диамминтетратиоцианатохромата (III) аммония .....	172
8.3. Индивидуальные задания .....	173
<b>Приложение</b> .....	179
<i>Предметный указатель</i> .....	186



---

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящий «Практикум по неорганическому синтезу» предназначен для обучающихся факультета химии и является практическим руководством по препаративной неорганической химии. Авторский коллектив рассматривает данный курс как важнейшую часть общего химического образования, основываясь на следующих положениях:

- курс неорганического синтеза предусматривает в первую очередь практическую работу студентов, направленную на овладение основными приемами работы в химической лаборатории и методами получения различных неорганических веществ. Таким образом, в рамках данного курса осуществляется практическая подготовка студентов для решения одной из основных задач химии — создания новых веществ и соединений;

- умение грамотно работать при реализации химических процессов в лабораторных условиях и умение синтезировать разнообразные химические соединения — важнейший аспект подготовки химика, во многом определяющий его будущие успехи;

- данный курс по своей природе является интегративным, требующим объединения знаний, полученных студентами на предыдущих этапах обучения. Действительно, проведение синтеза вещества невозможно без знания свойств данного класса веществ (неорганическая химия), правильного выбора метода его синтеза, понимания основ и принципов операций: отдельных стадий процесса (общая химия, физическая химия), идентификации продукта (аналитическая химия). Таким образом, кроме самостоятельного значения, курс неорганического синтеза важен тем, что требует от студентов практического применения ранее полученной информации.

Принцип построения данного «Практикума» отличается от принципов, положенных в основу имеющейся учебной и справочной литературы по синтезу неорганических веществ. Полагая, что «Практи-



кум» является в первую очередь пособием по препаративной неорганической химии, а не справочником по синтезу того или иного класса соединений, авторы положили в основу классификации методов синтеза химический процесс, химическую реакцию — фундаментальное понятие, на котором построено все здание современной химии. Авторы надеются, что подобный системный подход будет способствовать лучшему освоению студентами фактического материала данного курса и позволит полнее использовать уже имеющиеся химические знания.



---

## Глава 1

# ЛАБОРАТОРИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА: ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ РАБОТЫ

---

### 1.1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

*Аккуратность и точность* — важнейшие черты характера, которые должен развивать в себе каждый химик. Одно небрежное действие может погубить работу, которая длилась неделями. К тому же небрежное выполнение даже самых простых химических операций может привести к несчастным случаям.

За каждым студентом в лаборатории на время выполнения того или иного задания закрепляется определенное рабочее место. Во время работы на лабораторном столе должны находиться только необходимые приборы, посуда и лабораторный журнал. Чем выше культура химика-синтетика, тем лучше организовано его рабочее место, тем большего доверия заслуживают результаты его работы.

Важно приучить себя к аккуратному обращению с химической посудой. Грязную химическую посуду следует мыть тотчас же после окончания работы.

Каждое действие экспериментатора должно быть обдуманным. Химик-профессионал работает без суеты, бережно расходуя материалы, реактивы, воду и электроэнергию. Для проведения синтеза нужно брать **минимально необходимые количества веществ**. Это обусловлено не только экономией, но и опасностью загрязнения излишними отходами окружающей среды. Остатки используемых реактивов необходимо собирать в специальные емкости, находящиеся в лаборатории.

Чтобы синтезировать нужное вещество не обязательно использовать сложные приспособления и дорогие реактивы, в большинстве случаев задачу можно решить с помощью самых обыкновенных средств и аппаратуры. Но для этого надо хорошо усвоить правильное и разумное их применение.

До начала цикла лабораторных занятий студенты должны пройти *инструктаж по технике безопасности*. Перед выполнением каждо-

го синтеза преподаватель указывает на необходимые дополнительные меры предосторожности. Заметим, что в химической лаборатории разрешается работать только в халате и в защитных очках. Всё необходимое для проведения синтеза оборудование и реактивы выдает дежурный лаборант.

Готовясь к работе, студенты должны самостоятельно изучить соответствующий теоретический материал и ход проведения синтеза. С вопросами, возникающими в процессе работы, студенты обращаются к преподавателю. Категорически запрещается проводить незапланированные эксперименты без разрешения преподавателя! Без разрешения преподавателя студенты также не должны и покидать лабораторию.

Все результаты работы, наблюдения и выводы должны быть отражены студентом в виде отчета в лабораторном журнале.

*Примерный план отчета:*

- 1) Название работы.
- 2) Перечень необходимого оборудования, посуды, реактивов.
- 3) Уравнения химических реакций, лежащих в основе синтеза.
- 4) Все необходимые расчеты, для приготовления используемых в синтезе реагентов.
- 5) Схема установки для проведения синтеза.
- 6) Краткое описание хода синтеза.
- 7) Наблюдения, сделанные в ходе работы.
- 8) Описание синтезированного вещества и реакций, доказывающих его природу.
- 9) Расчет выхода продукта.

## 1.2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

**Реактивами** называются химические вещества высокой или относительно высокой чистоты, применяемые для проведения химических экспериментов.

Реактивы классифицируют по количеству допустимых в них государственным стандартом (ГОСТ) примесей на: чистые (ч), чистые для анализа (чда), химически чистые (хч) и особой чистоты (осч). Технические препараты, то есть препараты, не очищенные от загрязнений, применяются в химической практике только после специальной очистки.



Реактивы поступают в лабораторию в большинстве случаев в стеклянных банках или бутылках, снабженных этикетками, на которых обозначаются:

- название реактива,
- его квалификация (степень чистоты),
- масса реактива, номер ГОСТа,
- номер партии или серии, дата выпуска,
- номенклатурный номер (номер по порядку в каталоге химических реактивов),
- завод-изготовитель.

На этикетке, как правило, присутствует цветная полоса, показывающая степень чистоты реактива: зеленая — *ч*; синяя — *чда*; красная — *хч*; желтая — *осч*. Иногда указываются также химическая формула вещества, перечень допустимых примесей и их содержание.

Ни в коем случае нельзя употреблять для работы реактивы неизвестного или сомнительного состава из емкостей, не имеющих этикетки. Если не удастся установить состав реактива, он подлежит уничтожению.

Реактивы хранятся в лаборатории в специальных шкафах, доступ к которым имеют только преподаватели и лаборанты.

### **Общие правила обращения с реактивами**

1. Оберегайте реактив от загрязнений! Не оставляйте банку с реактивом открытой. Ни в коем случае не пересыпайте реактив обратно в банку, если часть реактива случайно высыпалась на стол. При первичном вскрытии банки с реактивом следует сначала хорошо очистить пробку от парафина, обтереть пробку и горло банки. Набирать реактив из банки следует чистым шпателем или фарфоровой ложечкой, разминая слежавшиеся комки стеклянной палочкой. Нельзя брать реактив руками. Нельзя путать крышки от банок с разными реактивами.

2. Все склянки с растворами реактивов должны иметь этикетки или надписи на стекле, обозначающие название (формулу) реактива и его концентрацию. Хранить растворы реактивов следует в склянках, закрытых пробками. Выливать обратно в склянку неиспользованный избыток реактива не разрешается. Раствор следует наливать, держа склянку так, чтобы этикетка была сверху, и раствор не попадал на нее. После наливания раствора горло склянки вытирают фильтровальной бумагой и закрывают склянку пробкой. Пробки на стол сле-



дует класть всегда так, чтобы часть, входящая в горло, не касалась стола. Пробки можно класть на сухой бумажный фильтр.

3. На рабочем столе должны находиться только те реактивы и растворы, которые нужны для выполнения работы в данный момент. Не следует приносить на рабочий стол ёмкости с концентрированными кислотами и щелочами, а также с сильнопахнущими веществами. Все манипуляции с ними нужно производить в вытяжном шкафу.

### 1.3. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ПРИНАДЛЕЖНОСТИ

Классификация химической посуды представлена в таблице 1.

Обратите внимание: термостойкая посуда имеет специальное обозначение на боковой поверхности — буквы «ХТ» или белый квадрат/кружок и отличается от прочей тем, что она изготовлена из стекла с малым коэффициентом термического расширения.

Таблица 1

Классификация химической посуды

<i>По назначению посуды</i>		
Посуда общего назначения (пробирки, воронки, стаканы, колбы и т. д.)	Посуда специального назначения (склянки Дрекселя, Вульфа и т. п.)	Мерная посуда (мерные цилиндры, мензурки, бюретки)
<i>По материалу</i>		
Стеклоянная посуда	Фарфоровая посуда (керамическая)	Кварцевая посуда
<i>По термической стойкости</i>		
Термостойкая посуда		Обыкновенная посуда

**Важно!** Ни в коем случае нельзя использовать для нагревания реагентов или для проведения реакций, сопровождающихся выделением большого количества тепла, толстостенную стеклянную или мерную посуду!

Ниже приводится краткий перечень химической посуды, используемой в лаборатории неорганического синтеза.





### 1.3.1. Стеклопосуда

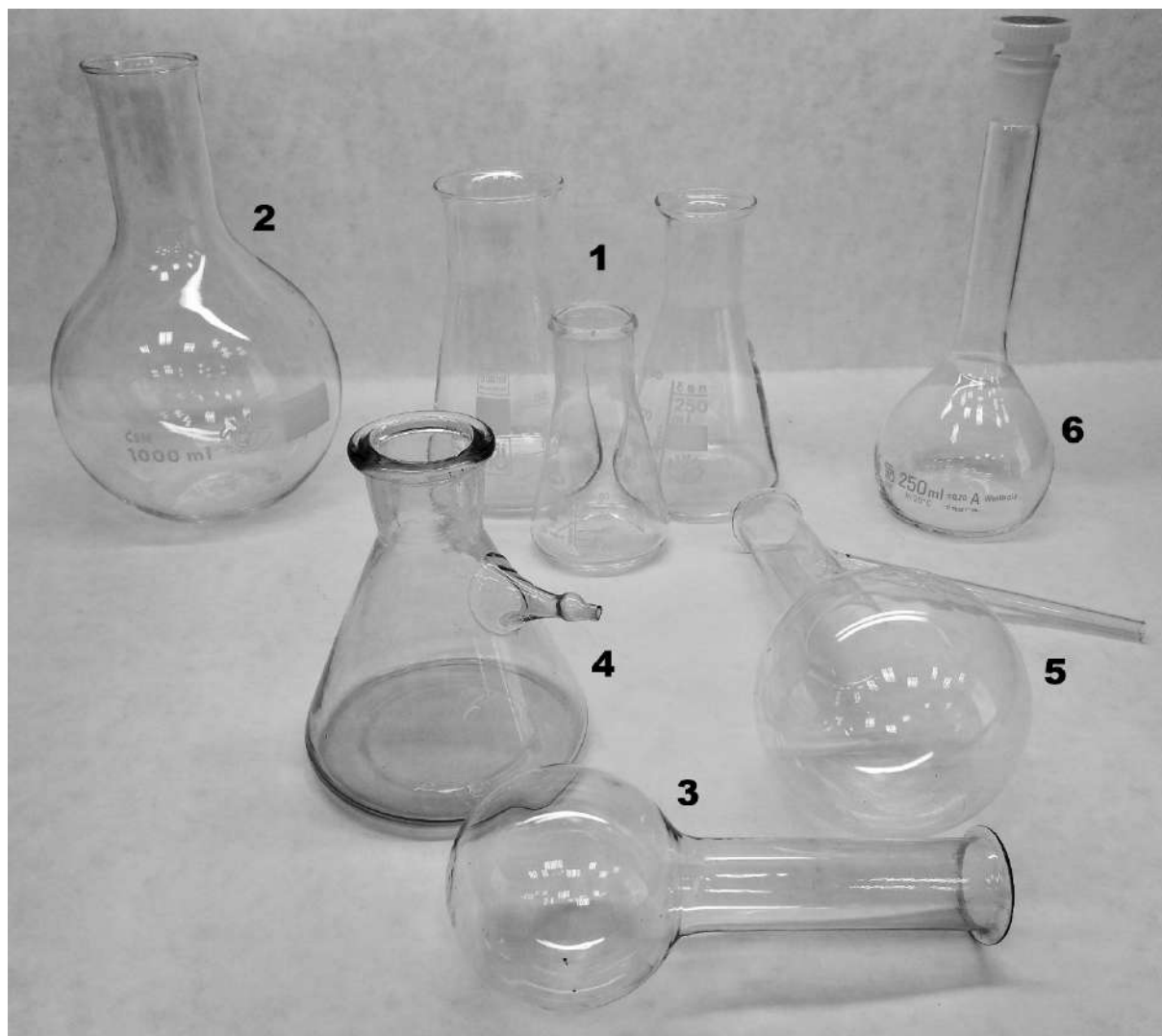


Рис. 1. Колбы:

*колбы плоскодонные* — конические (колбы Эрленмейера) (1) и круглые (2) — выпускаются со шлифом и без него объемом от 50 мл до нескольких литров; *колбы круглодонные*(3);

*колбы Бунзена* (4) — толстостенные склянки с боковым тубусом — применяются при вакуумном фильтровании;

*колбы Вюрца* (5) — длинногорлые колбы с отводной трубкой для присоединения холодильника, одна из нескольких разновидностей колб для перегонки жидкостей;

*колбы мерные* (6) — плоскодонные круглые колбы с длинной и узкой горловиной, на которую нанесены метки объема.



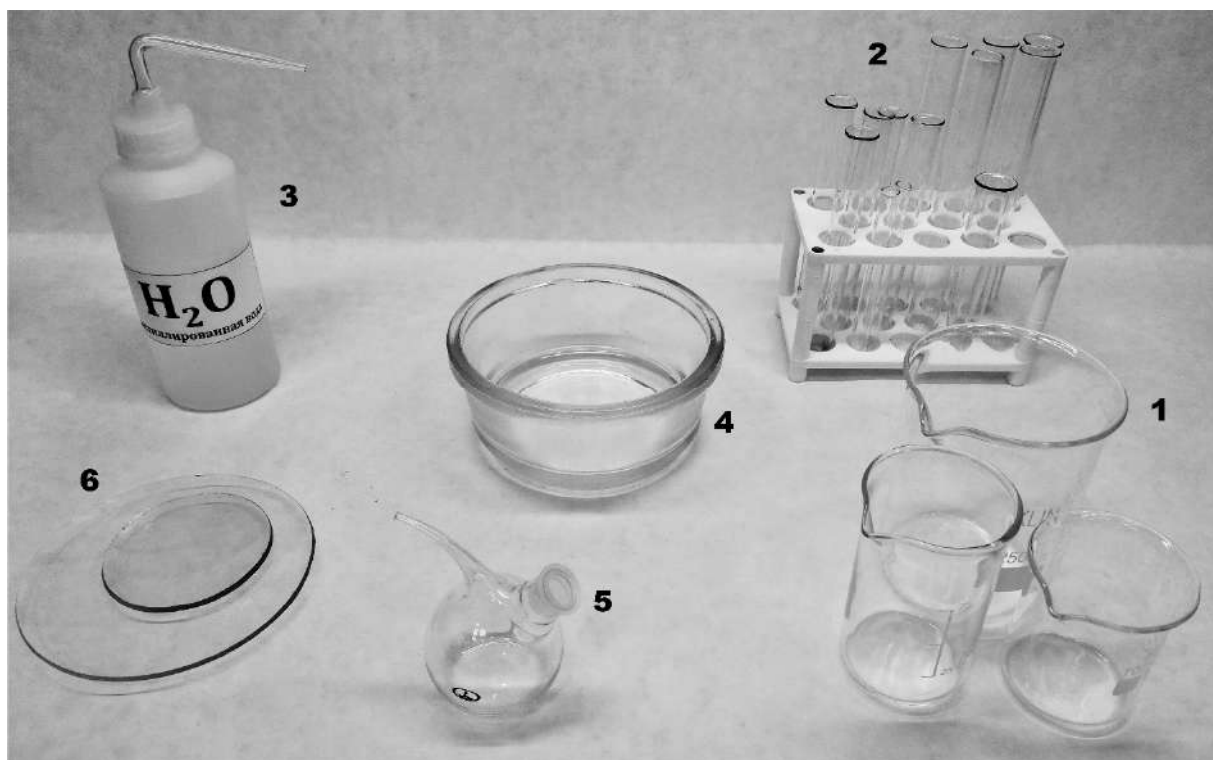


Рис. 2. Стеклопосуда общего назначения:

*химические стаканы (1)* — тонкостенные цилиндры емкостью от 50 до 2000 мл, с носиком и без него, в ряде случаев снабжены шкалой для примерного измерения объема;

*пробирки (2)* — различают простые (цилиндрические) и конические (для центрифугирования); используются для проведения аналитических и микрохимических исследований;

*промывалки (3)* — используются для промывания осадков дистиллированной водой или другой жидкостью, смывания осадков с фильтров и стенок сосудов, хранения небольших количеств дистиллированной воды;

*кристаллизаторы (4)* — плоскодонные сосуды различной емкости, применяемые для кристаллизации веществ;

*капельницы (5)* — склянки емкостью 20–30 мл с вставленной в горлышко пипеткой или имеющие удлиненное узкое горло для капельного дозирования реактивов;

*часовые (6) и предметные стекла* — вогнутые или плоские стекла небольшого размера, применяемые для проведения качественных микрореакций, используемые как покровные стекла и т. д.



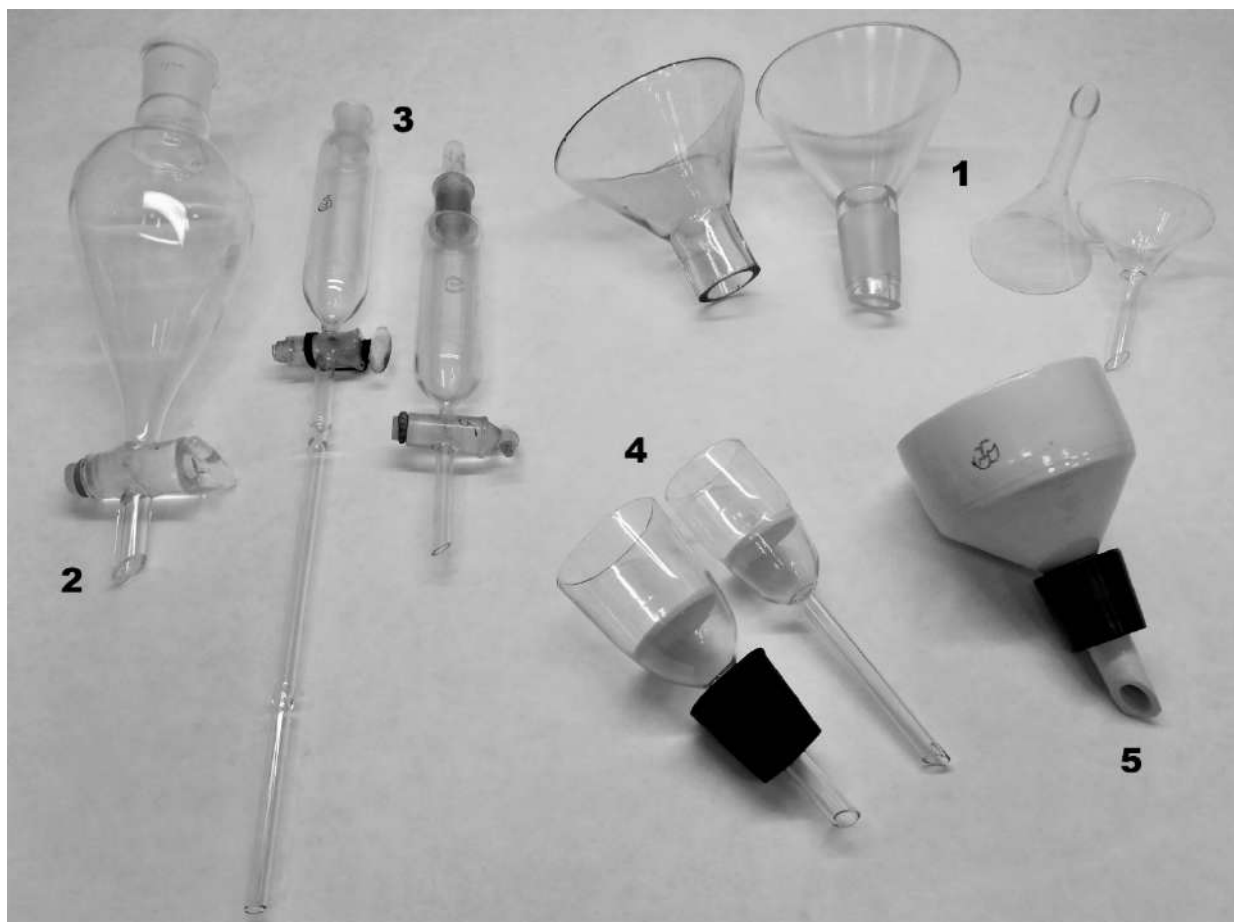


Рис. 3. Воронки:

*воронки (1)* — служат для пересыпания порошков, жидкостей, фильтрования и т. д.; выпускаются воронки различного размера (верхний диаметр от 38 до 300 мм), с ребристой внутренней поверхностью для ускорения фильтрования, с укороченной трубкой для горячего фильтрования;

*делительные воронки (2)* — применяют для разделения несмешивающихся жидкостей; емкость от 50 до 2000 мл;

*капельные воронки (3)* — отличаются от делительных тем, что изготовлены из тонкого стекла и имеют удлиненный конец; применяются для капельного добавления реагента в реакционную массу;

*фильтрующие воронки с перегородкой — фильтры Шотта (4)* — воронки с вплавленной перегородкой из пористого стекла для вакуумного фильтрования; имеют различные обозначения в зависимости от размера пор: 1 — 90–150 мкм (для грубых осадков); 2 — 40–90 мкм (для крупнокристаллических осадков); 3 — 15–40 мкм (для мелкокристаллических осадков); 4 — 5–15 мкм (для ультрамелкодисперсных осадков); *воронки Бюхнера (5)* — фарфоровые воронки; применяются совместно с колбой Бунзена (рис. 1).





Рис. 4. Эксикатор:

*Эксикаторы* — приборы, применяемые для медленного высушивания и для сохранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха.

Различают два основных типа эксикаторов — обыкновенные и вакуум-эксикаторы. Последние имеют в крышке трубу с краном для подключения к вакуумной линии.

Кроме того, в лабораторной практике широко используются:

*Водоструйные вакуум-насосы* — позволяют получить разрежение до 5–15 мм рт. ст., необходимое для процесса вакуумного фильтрования, вакуумной перегонки и т. д.

*Склянки Вульфа* — толстостенные склянки емкостью от 0,2 до 5 л, имеют два-три горла и нижний спускной тубус; применяются для промывки газов и в качестве предохранительной емкости при вакуумном фильтровании. Аналогичное назначение имеют *склянки Дрекселя* и *склянки Тищенко*.

*Холодильники* — приборы, используемые для охлаждения и конденсации паров. Конденсат может отводиться и собираться отдельно или возвращаться обратно в сосуд, в котором производится нагревание. В зависимости от этого различают прямые и обратные воздушные холодильники.



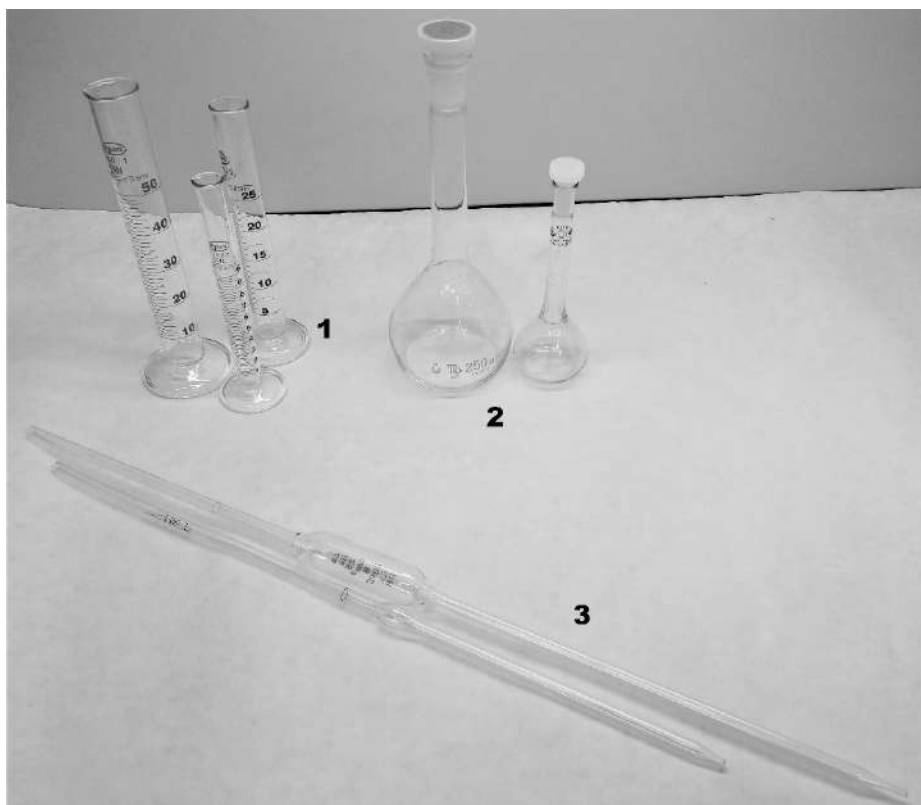


Рис. 5. Мерная посуда:

*мерные цилиндры (1) и мензурки* — толстостенные конические или цилиндрические сосуды со шкалой на боковой поверхности для измерения объема жидкостей; выпускаются объемом от 10 до 1000 мл;

*мерные колбы (2)* — колбы со сферическим или грушевидным основанием, плоским дном и длинной узкой цилиндрической горловиной; на горловине нанесена метка, соответствующая строго определенному объёму жидкости. Измерение объема светлой жидкости производится по нижней границе мениска жидкости; при этом глаза должны находиться на том же уровне;

*пипетки Мора (3)* — служат для точного отмеривания определенного объема жидкости; представляют из себя стеклянные трубки небольшого диаметра, часто с расширением посередине; снабжены оттянутым носиком, а также шкалой или меткой.

**Внимание!** Для заполнения пипеток жидкостью необходимо пользоваться резиновой грушей!

*Бюретки* — разновидность пипеток с точной объемной шкалой и краном на нижнем оттянутом конце; применяются для титрования, точного измерения объема, заполнения ионообменными смолами при использовании метода ионного обмена.





### 1.3.2. Фарфоровая посуда

*Стаканы* — тех же видов и емкостей, что и стеклянные.

*Чашки* для выпаривания — круглые невысокие сосуды с носиком для сливания жидкости; вместимость от 28 до 4600 мл. Применяются для выпаривания жидкостей на водяной, песчаной банях или на электроплитке.

*Ступки с пестиками* — применяются для тонкого измельчения и тщательного перемешивания твердых веществ.

*Тигли* — стаканы овальной формы, применяемые для сушки, озонирования, прокаливания осадков. Фарфоровые тигли можно нагревать в муфельной печи до температуры не более 1200°C. Нельзя использовать фарфоровые тигли для сплавления со щелочами и карбонатом натрия, так как фарфор при этом разрушается.

*Воронки Бюхнера* (рис. 3, 5) — отличаются от обычных стеклянных тем, что между цилиндрической и конусной частями имеют перегородку со множеством отверстий. Используются в комплекте с колбами Бунзена для вакуумного фильтрования.

*Ложки и шпатели* — применяются для отбора веществ во время взвешивания, для снятия осадков с фильтров, растирания веществ и т. д.

### 1.3.3. Мытье химической посуды

Химическая посуда, применяемая в работе, должна быть совершенно чистой. Это неперемное условие получения удовлетворительных результатов любого химического эксперимента.

Простейший способ мытья посуды — с применением мыльной воды и специальных щеток — ершиков. После мыльной воды посуду тщательно ополаскивают проточной водой, затем дистиллированной. Посуду считают чистой, если на ее стенках после ополаскивания не остается капель.

Сильно загрязненную посуду моют с применением хромовой смеси или раствора перманганата калия. **Хромовая смесь** представляет собой 5%-ный раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте. Подогретую хромовую смесь наливают в грязную посуду примерно на 1/3 часть ее объема и осторожно смачивают ее внутренние стенки. Затем хромовую смесь сливают в сосуд, в котором она хранится. После сливания хромовой смеси посуда должна постоять несколько минут, после чего ее моют водопроводной водой и,



наконец, ополаскивают дистиллятом. Пипетки удобно мыть, погружая их в высокий цилиндр, заполненный хромовой смесью.

**Внимание!** Хромовая смесь разрушает растительные и животные ткани, поэтому работа с ней требует предельной осторожности! При попадании смеси на руки пораженное место необходимо промыть большим количеством воды, затем слабым раствором соды, затем снова водой.

Однажды приготовленной хромовой смесью можно мыть посуду длительное время; изменение цвета смеси с оранжевого на темно-зеленый свидетельствует о необходимости замены моющего раствора.

Сушат химическую посуду обычно вверх дном на листе фильтровальной бумаги или на специальной сушилке. Если необходимо быстро осушить колбу или стаканчик, можно ополоснуть их небольшим количеством летучего растворителя, хорошо смешивающегося с водой, — ацетона или этилового спирта.

#### 1.3.4. Металлические принадлежности

*Штативс* набором держателей (лапок), колец и муфт разной величины — служит для закрепления различных химических приборов и посуды. При использовании штатива особое внимание необходимо обратить на то, чтобы внутренние стороны лапок имели мягкую прослойку для предотвращения разрушения стеклянных деталей. При отсутствии прослойки можно надеть на лапку кусок широкого резинового шланга.

*Зажимы* — приспособления, которые служат для перекрывания доступа жидких и газообразных реагентов в реакционный объем. Существуют два основных типа зажимов — винтовые (Гофмана) и пружинные (Мора).

*Тигельные щипцы и ухваты* — применяются для помещения тиглей в муфельную печь и нагревательный шкаф и извлечения их оттуда.

*Шпатели и скальпели* — применяются для взвешивания небольших количеств реагентов, снятия осадков с фильтров и т. п.

*Металлическая сетка* — используется для нагревания колб или другой посуды в качестве предохранительной прокладки, предотвращающей местный перегрев.

## 1.4. ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

**Взвешиванием** называется определение массы данного тела путем сравнения ее с массой эталона. В зависимости от точности весы подразделяют на следующие группы:

- для грубого взвешивания (точность до граммов);
- технохимические (точность до 10 мг);
- аналитические (обычные — 0,1 мг; полумикрохимические — 0,01 мг; микрохимические — 0,001 мг).



Рис. 6. Полумикрохимические весы

Лаборатория неорганического синтеза оборудована технохимическими и обычными аналитическими весами. Работа с каждым типом весов имеет свои особенности, поэтому перед взвешиванием необходимо изучить инструкцию, находящуюся рядом с весами. Тем не менее, существуют общие правила взвешивания, от точного соблюдения которых часто зависит успех всего синтеза.

### **Общие правила взвешивания:**

1. Перед началом взвешивания проверяют состояние весов (установку уровня и нуля), при необходимости кисточкой смахивают пыль с чашек весов.
2. Запрещается сдвигать весы с занимаемого ими места.
3. Нельзя допускать перегрузки весов. В сомнительном случае реактив следует предварительно взвесить на более грубых весах.



4. Нельзя помещать на чашки весов сырые и грязные предметы, взвешивать холодные или горячие предметы. Взвешиваемый предмет должен иметь комнатную температуру.

5. Нельзя класть взвешиваемое вещество непосредственно на чашку весов. Взвешивание производится в специальной «собачке» (коробочке из кальки или пергаменты), боксе, часовом стекле, чашке Петри или чашке Коха. Гигроскопические вещества, а также жидкости, выделяющие едкие пары, взвешивают только в закрытом боксе.

6. Нельзя во время взвешивания облакачиваться на стол, на котором установлены весы, так как это искажает результаты.

7. Ни в коем случае нельзя оставлять весы под нагрузкой!

8. В случае какой-либо неисправности весов необходимо обратиться к преподавателю или дежурному лаборанту.

## 1.5. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И СМЕШИВАНИЕ

**Измельчение твердых реагентов** — одна из необходимых операций в практике неорганического синтеза. Измельчение проводится для ускорения растворения вещества, для увеличения скорости гетерогенных химических реакций и т. д. Для измельчения используют *ступку и пестик*. Вещество, подлежащее измельчению, насыпают с таким расчетом, чтобы ступка была заполнена не более чем на  $1/3$  объема. Осторожными ударами пестика разбивают крупные куски вещества, доводя их до размеров не более 3–5 мм, затем медленно растирают круговыми движениями, следя, чтобы частицы вещества не выбрасывались из ступки. Во время измельчения вещество периодически счищают со стенок и пестика шпателем, собирают к центру ступки и затем продолжают измельчение. По окончании измельчения вещество очищают шпателем сначала с пестика, затем со стенок ступки и аккуратно переносят шпателем в заранее приготовленную емкость. При работе не следует сильно ударять пестиком по стенкам ступки во избежание ее раскалывания.

**Важно!** Категорически запрещается растирать в ступке воспламеняющиеся или взрывчатые веществ! (Например, зажигательную смесь для металлотермических реакций).

Если по окончании работы ступку и пестик не удастся отмыть обычным путем, можно растереть в сухой ступке немного поваренной соли или кварцевого песка, а затем вымыть их водой.



**Смешивание твердых веществ.** Для получения однородной смеси ее компоненты должны быть измельчены до частиц примерно одного размера. Смешивание удобно проводить в ступке шпателем или путем пересыпания смеси из одной банки в другую.

**Перемешивание жидкостей.** Перемешивание жидкостей необходимая операция при приготовлении растворов и проведении многих химических реакций. Перемешивание может осуществляться вручную — стеклянной палочкой, либо в колбе — вращением, держа за горло. (Тонкостенные мерные колбы объемом более 0,5 л необходимо придерживать также за дно). Лучше использовать для перемешивания жидкостей сосуды, закрытые притертой пробкой, например, специальные цилиндры. При необходимости длительного перемешивания удобно использовать магнитные мешалки, где регулируемое перемешивание осуществляется за счет вращения в переменном электромагнитном поле металлического стерженька, запаянного в тефлон или в стекло.

## 1.6. НАГРЕВАНИЕ. ПРОКАЛИВАНИЕ

Повышение температуры — распространенный прием регулирования направления и кинетики химических реакций, используемый в абсолютном большинстве процедур химического синтеза. Обычно под термином «**нагревание**» понимают повышение температуры до 150–200°C. **Прокаливанием** называют операцию нагревания вещества до более высокой температуры (выше 400°C) с целью:

- освобождения от летучих примесей, в том числе воды, при прокаливании кристаллогидратов;
- достижения постоянной массы вещества при его анализе;
- проведения реакций, протекающих при высоких температурах.

Ниже приведен краткий перечень используемых в лаборатории неорганического синтеза нагревательных приборов с указанием их назначения и основных правил работы с ними.

**Электрические плитки** — наиболее распространенные нагревательные приборы в химических лабораториях. В лабораториях разрешается использовать плитки с закрытой спиралью. Мощность плитки регулируется трехпозиционным переключателем на ее передней панели. Для более равномерного нагрева и предотвращения растрескивания посуды, в которой производится нагревание, необходимо положить на греющую поверхность плитки металлическую асбестированную сетку.





*Колбонагреватели* — приборы для нагревания круглодонных колб с конусообразным углублением в середине. Для более быстрого нагрева реакционной колбы рекомендуется ее часть, выступающую из колбонагревателя, накрывать асбестовой тканью.

*Сушильные шкафы* — предназначены для высушивания осадков, реактивов, лабораторных приборов и посуды. Регулирование температуры осуществляется регулятором, расположенным на передней или боковой панели шкафа; для контроля температуры служит термометр, вставляемый через отверстие в верхней крышке. Максимальная температура, достигаемая в сушильном шкафу, обычно не превышает 200–250°C, время разогрева находится в пределах от 30 до 60 мин.

**Внимание!** *Доставая посуду или другие предметы из сушильного шкафа, будьте осторожны! Не берите горячие предметы незащищенной рукой!*

*Муфельные печи* — служат для прокаливания реагентов, проведения сплавления и других работ, требующих применения высоких температур. В муфельной печи обычно можно разместить от 10 до 20 тиглей. Регулировка температуры осуществляется автоматически; регулятор температуры находится на передней панели печи; температура измеряется встроенной термопарой. Тигли ставятся в печь через проем, закрываемый дверцей на шарнирных рычагах. Примерно через два часа после включения температура в муфельной печи достигает 1000°C. Тигли ставятся в печь и вынимаются из нее тигельными щипцами или хвостиком с длинной ручкой.

**Важно!** *Муфельная печь и нагреваемые в ней до высокой температуры тигли являются источниками повышенной опасности. Необходимо соблюдать крайнюю осторожность при пользовании муфельной печью; все работы с ней проводить только под наблюдением преподавателя. Ни в коем случае не разрешается ставить в муфельную печь реактивы в посуде, не предназначенной для прокаливания при высоких температурах. Проводить какие-либо манипуляции в нагревательной камере (например, собирать высыпаемый из тигля реактив) можно только после полного остывания печи. Вынимать и ставить тигли можно только специальным инструментом. Вынутый из печи раскаленный тигель необходимо поставить для полного остывания на подставку из теплоизоляционного материала (керамическую плитку). Продолжать работу с прокаленным веществом можно только после остывания тигля.*



*Водяные бани* — представляют собой металлические сосуды с одним или несколькими гнездами в крышке, закрывающимися набором концентрических колец разного диаметра. В сосуд (баню) наливают воду (не доходя до края 2–3 см), нагревают ее до кипения на электрической плитке, затем убавляют нагрев и поддерживают в состоянии слабого кипения в течение всего необходимого времени. В гнезда крышки вставляют сосуд с нагреваемым веществом так, чтобы он не касался дна бани. Максимальная температура нагрева в водяной бане 98°C. Во время работы необходимо следить за тем, чтобы в бане всегда была вода. Если вода выкипит полностью, то нагреваемое вещество может быть испорчено (иногда вместе с самой баней). При нагревании вещества в химическом стакане, чтобы стакан не проваливался, на него рекомендуется надеть кольцо, сделанное из резинового шланга.

*Песочные бани* — обычно представляют собой стальной сварной лоток с невысокими бортами, нагреваемый снизу электроспиралью. Лоток заполняют чистым (лучше предварительно прокаленным) кварцевым песком, устанавливают нагреваемый сосуд (не касаясь дна бани), затем досыпают песок до нужного уровня. На песочной бане достигают нагрева до 400°C. Промежуточные температуры нагрева могут быть достигнуты с применением других бань (глицериновых, парафиновых, масляных и т. д.).

## 1.7. ВЫПАРИВАНИЕ

*Выпаривание* — операция удаления растворителя путем испарения с целью повышения концентрации раствора или выделения содержащегося в нем вещества.

Скорость испарения жидкости зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются температура, давление и площадь поверхности испарения (так называемое зеркало испарения). Температура выпаривания определяется индивидуальными свойствами самой жидкости (температура кипения и давление насыщенного пара), а также термоустойчивостью растворенного вещества. Если растворенное вещество неустойчиво при нагревании, температуру выпаривания можно снизить путем понижения давления (вакуумное испарение). Как известно, с увеличением разрежения температура кипения жидкости понижается, и в ряде случаев можно создать условия, при которых выпаривание будет происходить при комнатной температуре.



Скорость выпаривания, как правило, прямо пропорциональна поверхности испарения. Поэтому увеличение зеркала испарения является важнейшим фактором, повышающим скорость выпаривания. Этот эффект лежит в основе так называемого тонкопленочного испарения. Суть последнего заключается в том, что на стенке сосуда для выпаривания тем или иным способом (обычно путем медленного вращения сосуда) образуют пленку раствора, что увеличивает поверхность испарения. Пленочное испарение, как правило, проводится в сочетании с созданием вакуума.

Скорость испарения зависит также от перемешивания раствора или его циркуляции. Испарение растворителя со спокойной поверхности раствора постепенно замедляется, так как концентрация растворенного вещества у поверхности испарения увеличивается, что ведет к образованию корочки, затрудняющей испарение растворителя. Скорость испарения может быть увеличена, если выпариваемый раствор будет циркулировать или перемешиваться, что необходимо для разрушения корочки растворенного вещества на поверхности.

Для выпаривания применяют фарфоровые или (реже) стеклянные чашки различных диаметров в зависимости от количества упариваемого раствора. Раствор наливается в чашку так, чтобы жидкость не доходила до краев 2–3 см. Раствор нагревается на водяной или другой бане или же на электроплитке (в зависимости от температуры кипения). При длительном упаривании необходимо позаботиться, чтобы в чашку для выпаривания не попали загрязнения из воздуха. В качестве предохранительной меры можно установить над чашкой воронку большого диаметра с коротко отрезанной трубкой. Воронку укрепляют за конец трубки в штативе в слегка наклонном положении. При этом сконденсированные пары растворителя стекают только с опущенного края воронки. Часто при выпаривании вещество «ползет» по стенкам чашки и может выходить за ее края. Это происходит из-за неравномерного обогрева раствора, когда верхняя часть чашки почти не нагревается. Поэтому рекомендуется погружать чашку в баню настолько, чтобы уровень налитого в нее раствора был не выше уровня жидкости в бане.

В том случае, когда выпариваемое вещество термически неустойчиво, применяют вакуумные роторные испарители, в которых реализован эффект тонкопленочного испарения.



## 1.8. ВЫСУШИВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Высушиванием** называется процесс удаления из вещества остатков растворителя (воды — в случае водных растворов). Ниже будут рассмотрены различные методы удаления остатков воды из твердых веществ, применяемые в неорганическом синтезе.

### 1.8.1. Высушивание на открытом воздухе при комнатной температуре

При высушивании на воздухе испарение воды будет происходить до тех пор, пока не наступит равновесие между давлением водяных паров в воздухе и содержанием влаги в твердом веществе. Высушивание на воздухе — операция довольно продолжительная, к ней прибегают только тогда, когда высушиваемое вещество не гигроскопично; вещество при этом получают без комков, рыхлым и сыпучим. Высушивание на воздухе — один из немногих возможных приемов сушки, если вещество разлагается при нагревании.

Влажное вещество после вакуумного фильтрования высыпают на чистый лист фильтровальной бумаги (или в чашку Петри) и распределяют слоем толщиной не более 3–5 мм. Утрамбовывать слой нельзя: чем рыхлее он будет, тем скорее и эффективнее пойдет сушка. Вещество сверху накрывают листом фильтровальной бумаги, чтобы защитить его от пыли, и оставляют на 10–12 часов. Полезно через некоторый промежуток времени перемешать вещество чистым шпателем, чтобы нижние, более влажные слои переместились наверх, и масса оставалась рыхлой.

### 1.8.2. Высушивание при нагревании

Высушивание при нагревании проводят в сушильных шкафах. Вещество, подлежащее высушиванию, кладут на полку шкафа в чашке для выпаривания, чашке Петри или на фильтровальной бумаге. Если высушиваемое вещество устойчиво при нагревании до 100–105°C, то сушку ведут именно при этой температуре. Однако температуру следует повышать постепенно, так как при резком ее повышении верхний слой вещества уплотнится, и образовавшаяся корка будет препятствовать равномерной сушке.

Продолжительность высушивания зависит от количества вещества, толщины его слоя, температуры и режима сушки. Чем меньше



количество вещества и тоньше его слой, тем скорее идет высушивание. Выгоднее большую партию разбить на ряд мелких, чем высушивать сразу большое количество вещества толстым слоем. Чем равномернее поднимается температура, тем эффективнее пройдет высушивание.

Если сушильный шкаф не оборудован автоматическим терморегулятором, необходимо следить за температурой. Иногда необходимый температурный режим можно установить, открывая дверцу шкафа до достижения нужной температуры.

### **1.8.3. Высушивание в эксикаторе**

Сильно гигроскопические, расплывающиеся на воздухе или термически неустойчивые вещества предпочтительно высушивать в эксикаторе (вакуум-эксикаторе), содержащем какое-либо вещество, энергично поглощающее влагу. К последним относятся: хлорид кальция, оксид фосфора (V), концентрированная серная кислота и др.

Внутри эксикатора, на дно его цилиндрической части, кладут фарфоровую вкладку — диск с отверстиями. Высушиваемое вещество помещают на эту вкладку, руководствуясь теми же правилами, что и для сушки в сушильном шкафу.

Необходимо следить за состоянием вещества-осушителя, заменяя его по мере надобности (например, при «расплывании» оксида фосфора).

Притертые части эксикатора всегда должны быть смазаны вазелином или другой смазкой. При переноске эксикатора может соскользнуть крышка, поэтому переносить его нужно, придерживая крышку большими пальцами рук.

Если в эксикатор ставят горячие тигли, то вследствие расширения воздуха крышка также может соскользнуть и разбиться. Поэтому, поместив в эксикатор горячий тигель, крышку некоторое время притирают, двигая ею влево и вправо. При остывании тиглей внутри эксикатора создается вакуум, и крышка держится очень плотно (аналогичная ситуация имеет место и в вакуум-эксикаторе). Поэтому чтобы открыть эксикатор, нужно не поднимать крышку, а сначала сдвинуть ее в сторону, после чего она легко снимается. Впускать воздух в вакуум-эксикатор нужно очень осторожно, так как струя врывающегося воздуха может разбросать высушиваемое вещество.





#### 1.8.4. Высушивание осадков при помощи органических растворителей

Для быстрого высушивания осадков в некоторых случаях применяют органические растворители, хорошо смешивающиеся с водой, например, ацетон или этиловый спирт. Естественно, что можно применять только такие растворители, которые не растворяют само высушиваемое вещество и не взаимодействуют с ним.

Вещество, подлежащее высушиванию органическим растворителем, помещают в воронку Бюхнера (рис. 3, 5) на один слой фильтровальной бумаги и начинают вакуумное фильтрование. Для этого высушиваемое вещество понемногу обливают органическим растворителем, который стекает в колбу Бунзена. Когда обезвоживание закончено, растворитель сливают из колбы и опять включают вакуум-насос для прокачивания воздуха через высушиваемое вещество с целью удаления следов органического растворителя. Эту операцию проводят до тех пор, пока не исчезнет запах растворителя.

### 1.9. ФИЛЬТРОВАНИЕ И ДЕКАНТАЦИЯ

#### 1.9.1. Общие положения

Разделение твердого и жидкого компонентов гетерогенной системы в химической практике обычно проводят методами декантации и фильтрования. *Декантацией* называется осторожное сливание жидкости с отстоявшегося осадка. Сущность *фильтрования* состоит в том, что жидкость с находящимися в ней частицами твердого вещества пропускают через пористую перегородку (фильтр), задерживающую твердые частицы (осадок) и пропускающую жидкость (фильтрат).

Факторы, влияющие на процесс фильтрования:

1) вязкость жидкой фазы — с увеличением вязкости скорость фильтрования уменьшается;

2) температура — нагревание уменьшает вязкость жидкости и, следовательно, увеличивает скорость фильтрования;

3) давление — увеличение перепада давления до и после фильтра резко увеличивает скорость фильтрования; поэтому часто используется так называемое вакуумное фильтрование, когда разрежение создается в приемной емкости. Исключение составляет процесс фильтро-



вания студнеобразных осадков, в ходе которого применение вакуумного фильтрования приводит к забиванию пор фильтра частицами осадка;

4) размер частиц осадка — если размер частиц больше диаметра пор фильтра, фильтрование протекает эффективно; если диаметр частиц осадка близок к диаметру пор фильтра — осадок забивает поры, и фильтрование может прекратиться; наконец, если размер частиц осадка меньше размера пор — разделить смесь невозможно.

В качестве фильтров используются различные пористые материалы: кварцевый песок, неглазурованный фарфор и другие виды керамики, стеклоткань и стекловата, асбест и т. п. Однако наибольшее распространение получили фильтровальная бумага и пористое стекло.

Фильтровальная бумага отличается от обычной тем, что она не проклеена, имеет волокнистую структуру и не содержит примесей. Бумага выпускается в виде рулонов, а также в виде готовых круглых фильтров различного диаметра.

Фильтровальную бумагу классифицируют по размеру пор:

- быстрофильтрующая — пачки помечены «черной лентой» (диаметр пор 12–15 мкм);
- средней проницаемости — белого (8–12 мкм); желтого (8–12 мкм, обезжиренная); красного цвета (5–8 мкм);
- плотные фильтры — зеленого (3–5 мкм); синего цвета (2–3 мкм);
- суперплотные фильтры — фиолетового цвета (1–2 мкм).

Конструктивно бумажные фильтры можно разделить на три типа: простые, складчатые и «жатые». Складчатый фильтр применяется для ускорения процесса фильтрования, так как он имеет вдвое большую по сравнению с обычным фильтром поверхность.

Наиболее эффективно для ускорения процесса фильтрования применение «жатого» фильтра, изготовить который можно следующим образом. Круглый крупнопористый фильтр нужного диаметра накручивают на стеклянную палочку, а затем сдвигают бумагу от концов палочки к ее середине; сняв фильтр с палочки и расправив его, устанавливают в воронку для фильтрования.

Выбор фильтрующего материала зависит от свойств разделяемой гетерогенной системы. Например, концентрированные растворы кислот, щелочей, а также растворы перманганата нельзя фильтровать через бумажные фильтры, так как эти вещества разрушают бумагу.



### 1.9.2. Фильтрация при обычных давлении и температуре

Воронку для фильтрации устанавливают в штативе, используя специальное кольцо. Затем изготавливают фильтр и подгоняют его к воронке, добиваясь плотного прилегания. Край фильтра должен быть на 3–5 мм ниже края воронки. Фильтр смачивают чистым растворителем (для водных растворов — водой) и прижимают его к стенкам воронки так, чтобы под ним не было пузырьков воздуха.

Фильтрация происходит быстро, если в трубке воронки образуется столбик жидкости. Если столбик жидкости не образовался, в воронку наливают растворитель (воду) выше края фильтра, затем пальцем немного приподнимают фильтр и снова опускают его — стекающая жидкость, как правило, образует столбик в трубке воронки. Для этой же цели иногда удлиняют стеклянную трубку воронки отрезком «кембрика» (пластиковой трубки).

Жидкость для фильтрации сливают в воронку по стеклянной палочке, прислонив к ней носик стакана. Палочку, не прислоняя к фильтру, держат вертикально, направив поток жидкости на стенку воронки, чуть в сторону от центра фильтра.

Осадку необходимо дать отстояться, профильтровать осторожно большую часть жидкости и только под конец вылить остаток ее вместе с осадком. Это делается для того, чтобы осадок не забивал пор фильтра в начале фильтрации. Оставшуюся в стакане небольшую часть осадка переносят на фильтр следующим образом: стакан помещают над воронкой практически горизонтально и собирают осадок с его стенок стеклянной палочкой, соскребая вещество в одну линию на нижней поверхности стакана. Смоченный жидкой фазой осадок практически полностью «перетекает» в воронку. Если отсутствует опасность потери части осадка за счет его растворения в жидкой фазе, то для перенесения остатков осадка в стакан к ним можно добавить растворитель, перемешать и все вылить в воронку.

На полноту перенесения осадка на фильтр (и последующего снятия с фильтра) нужно обратить самое серьезное внимание, так как большинство потерь при синтезе происходит именно вследствие небрежного выполнения этой операции.

Необходимо помнить, что основная масса осадка должна заполнять фильтр не более чем на  $\frac{1}{3}$  его высоты, в этом случае в фильтре останется достаточно места для растворителя, добавляемого с целью промывки осадка.



### 1.9.3. Фильтрация под вакуумом

Сущность *вакуумного фильтрации* состоит в том, что в колбе для фильтрата создается разрежение, вследствие чего жидкость фильтруется под действием разности атмосферного давления и давления в колбе-приемнике. Естественно, чем больше созданное разрежение, тем эффективнее происходит процесс фильтрации.

Для фильтрации под вакуумом собирают установку, состоящую из фарфоровой воронки Бюхнера (рис. 3, 5), колбы Бунзена (рис. 1, 4), предохранительной склянки, помещаемой между колбой Бунзена и вакуум-насосом. Чисто вымытую воронку плотно вставляют на пробке в колбу Бунзена, на сетчатую перегородку укладывают два кружка фильтровальной бумаги, диаметр которых примерно на 1 мм меньше внутреннего диаметра воронки. Для того чтобы получить такие кружки, нужно взять листок фильтровальной бумаги, наложить его на воронку и сверху слегка надавить ладонью. Вырезав получившийся отпечаток верхнего края воронки, примеряют и окончательно подгоняют фильтр. Фильтры смачивают растворителем (дистиллированной водой в случае работы с водными растворами) и плотно прижимают их к перегородке, стараясь удалить все пузырьки воздуха. Включив водоструйный насос, проверяют, хорошо ли подогнаны фильтры и герметичны ли все соединения между частями установки. Если все в порядке, будет слышен ровный шумящий звук; при наличии подсоса воздуха слышен свист.

Не выключая водоструйного насоса, в воронку вливают некоторое количество фильтруемой жидкости (более чем наполовину высоты воронки), периодически добавляя ее, чтобы не допустить оголения фильтра. Осадок обычно одновременно с жидкостью переносят на фильтр, хорошо размешав смесь стеклянной палочкой. Рыхлый осадок уплотняют в воронке плоской стеклянной пробкой от бутылки. Отсасывание продолжают до полного прекращения появления капель с носика воронки. Необходимо следить, чтобы колба Бунзена не наполнялась фильтратом до бокового отвода.

Для прекращения фильтрации от колбы Бунзена отсоединяют резиновую трубку, идущую к предохранительной склянке и далее к водоструйному насосу, а затем выключают насос. Если водоструйный насос закрыть сразу, не отсоединив шланг от колбы, вода из насоса будет перебрасываться в предохранительную склянку. После выравнивания давлений внутри колбы и вне ее можно легко отсоединить от колбы и воронку с осадком.



Кроме воронки Бюхнера для вакуумного фильтрования используются также фильтры Шотта — стеклянные воронки с перегородкой из пористого стекла (рис. 3, 4). Порядок работы с ними такой же, как и с воронкой Бюхнера. Достоинством фильтрующих воронок является то обстоятельство, что они, как правило, имеют шлиф для присоединения к колбе, это облегчает герметизацию системы. Не рекомендуется использовать воронки со стеклянным фильтром без дополнительного бумажного фильтра, так как со стеклянного фильтра очень трудно полностью снять осадок и не менее трудно полностью отмыть фильтр.

#### 1.9.4. Горячее фильтрование

*Горячее фильтрование* (или фильтрование горячих смесей) используется при перекристаллизации веществ, а также при отделении вязких жидкостей. Для горячего фильтрования удобно применить специальные воронки с рубашкой для прокачки теплоносителя. Не в каждой лаборатории имеется такая воронка, поэтому чаще всего приходится пользоваться обычными воронками с отрезанной трубкой. Трубку укорачивают для того, чтобы избежать остывания горячей жидкости при прохождении ее через длинный узкий канал. Иногда при фильтровании концентрированных растворов из-за остывания жидкости в трубке воронки происходит кристаллизация осадка, и фильтрование прекращается.

Итак, главное в горячем фильтровании — провести его быстро, чтобы не допустить остывания раствора. Для решения этой задачи используются различные приемы, один из которых уже назван — укорачивание трубки у воронки для фильтрования, другой — использование быстроработающих фильтров: складчатых, а еще лучше — «жатых». Воронку и приемник фильтрата в таких случаях предварительно подогревают: либо в сушильном шкафу, либо над паром.

#### 1.9.5. Промывание осадков

##### *Промывание осадков на фильтре*

При промывании осадков на фильтре необходимо придерживаться следующих правил:

1) воду наливают на фильтр в таком количестве, чтобы она полностью покрывала осадок и не доходила до краев фильтра на 3–5 мм;



2) каждую новую порцию воды наливают на фильтр не раньше, чем будет полностью профильтрована предыдущая. В противном случае промывание осадка затягивается и для промывания требуется большее количество жидкости;

3) во избежание разбрызгивания наливать воду на фильтр рекомендуется по палочке;

4) промывание нужно стремиться провести как можно малым количеством жидкости. Абсолютно нерастворимых веществ нет, и каждая новая порция жидкости будет растворять часть осадка. С этой же точки зрения нужно правильно выбрать жидкость для промывания осадка и ее температуру с целью обеспечения максимальной растворимости примесей и минимальной — самого вещества;

5) промывание продолжают до тех пор, пока в фильтрате будет обнаруживаться то вещество, которое отмывают. Обычно в ходе синтеза достаточно промыть осадок 3–4 раза.

#### *Промывание осадков декантацией*

Промывание осадков декантацией заключается в том, что осадок, подлежащий промыванию, заливают дистиллированной водой (или специально приготовленной промывной жидкостью), взбалтывают при помощи стеклянной палочки, затем дают отстояться. Жидкость, собравшуюся над осадком, осторожно сливают по палочке на фильтр, придерживаясь тех же правил, что и при фильтровании, и стараясь не перемешать осадок. Затем вновь прибавляют промывную воду к осадку и повторяют все операции. Так делают 3–4 раза, при необходимости проверяя промывные воды на присутствие отмываемых ионов.

Путем декантации удастся более полно отмыть осадок от маточного раствора; на фильтре же это удастся сделать не всегда, так как осадок на нем слеживается, и промывная вода проходит не через всю массу осадка, а только по промытым ею путям.

## **1.10. РАБОТА С ГАЗАМИ**

В лабораторной практике часто применяют вещества в газообразном состоянии. Газы могут быть использованы в качестве реагентов или как инертная среда при проведении синтезов, требующих исключения кислорода. Жидкие газы применяют для получения низких температур. Получение, хранение и работа с газами требует особых навыков и приемов, что связано со спецификой этого агрегатного состояния вещества.





### 1.10.1. Приборы для получения газов

В химической лаборатории для получения газов обычно используют взаимодействие жидкостей с твердыми веществами. Иногда эти вещества смешивают, а выделение газа и регулирование скорости его образования осуществляют нагреванием. Как правило жидкость добавляют к твердому веществу сверху по каплям, иногда подают снизу. В ряде случаев твердое вещество вносят в жидкость отдельными порциями или, предварительно растворив твердое вещество, приводят во взаимодействие две жидкости.

Получение газов принадлежит к числу работ, с которыми практически ежедневно приходится иметь дело в химической лаборатории. Одним из наиболее распространенных в лабораторной практике приборов является *аппарат Киппа*, в котором получают газ взаимодействием твердых и жидких реагентов. Этот прибор используют для получения углекислого газа из мрамора и соляной кислоты, водорода действием кислоты на цинк, сероводорода из сульфида железа (II) и соляной кислоты, кислорода из пероксида водорода с участием диоксида марганца.

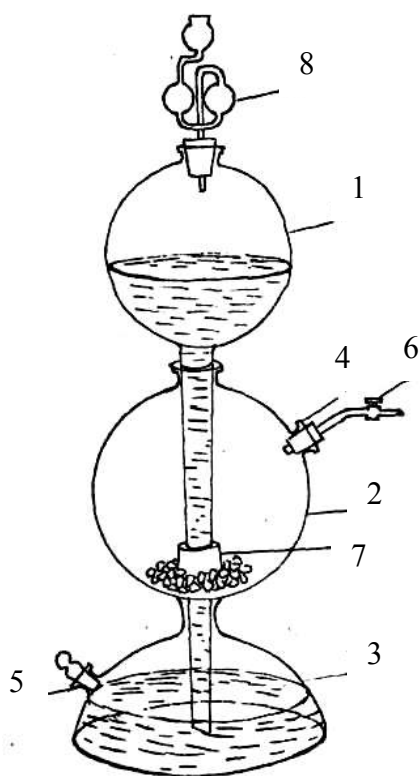


Рис. 7. Аппарат Киппа

Аппарат Киппа (рис. 7) состоит из трех шарообразных резервуаров. Верхний резервуар (1) по существу является шарообразной воронкой с длинным, постепенно сужающимся концом, вставленным в средний резервуар (2) на шлифе и опускающимся почти до дна нижнего резервуара. Над верхним резервуаром устанавливается предохранительная воронка (8). Средний резервуар имеет тубус (4), через который загружают измельченное твердое вещество, после чего его закрывают пробкой с трубкой, снабженной краном (6) для выхода и регулировки потока получаемого газа. Для удерживания слоя твердого вещества в среднем резервуаре иногда вместо перетяжек (7) помещают специальную прокладку с отверстием посередине для конца воронки и несколькими небольшими отверстиями для свободного движения жидкости. Нижний резервуар (3) имеет также тубус (5) с хорошо закры-

вающейся шлифованной стеклянной пробкой, через которую сливают отработанную кислоту. Все три резервуара сообщаются между собой (средний и нижний через перетяжку (7), а верхний и нижний через конец воронки верхнего резервуара).

Для получения газа в средний шар загружают измельченные куски твердого вещества (мрамор, сульфид железа, гранулы цинка или  $\text{MnO}_2$ ). Жидкий реагент при открытом кране (6) наливают через верхний шар аппарата так, чтобы жидкость заполнила нижний резервуар и примерно третью часть объема среднего резервуара. При этом начинается реакция между кислотой и твердым веществом, сопровождающаяся выделением газа. Когда кран (6) закрывают, кислота (если прибор герметичен) вытесняется из среднего шара в верхний под давлением выделяющего газа, и реакция прекращается. Для возобновления выделения газа вновь открывают кран, жидкость при этом поднимается в средний резервуар, приходит в соприкосновение с твердым веществом, и аппарат начинает работать.

Аппарат Киппа прост в обращении, ток газа подается непрерывно в течение длительного времени и легко регулируется. Недостатком аппарата Киппа является загрязнение получаемого газа (преимущественно воздухом).

В лабораторной практике для получения газов используют и некоторые другие приборы, изображенные на рисунке 8. Обычно они представляют собой сочетание капельной воронки и колбы Вюрца. В колбу Вюрца загружают твердое вещество, а с помощью капельной воронки в колбу постепенно добавляют необходимое количество растворов кислоты, щелочи или соли. Приборы, изображенные на рисунке 8, используют и при получении газов взаимодействием двух жидкостей.

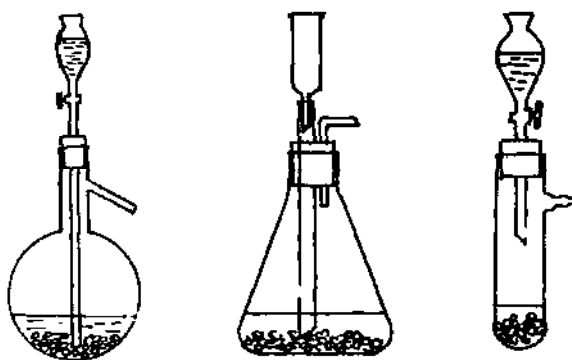


Рис. 8. Приборы для получения газов

Если метод получения газа основан на разложении твердых веществ, то подходящим прибором является реторта или круглодонная колба из термостойкого стекла.

Некоторые газы могут быть получены электролизом. Конструкция используемых для этой цели электролизеров может быть различной, но в основе лежит U-образная электрохимическая ячейка. Анод-

ное и катодное пространства для предотвращения смешивания газов должны быть разделены стеклянным фильтром — диафрагмой. Материалами для изготовления электродов служат платина, никель, графит и др.

### 1.10.2. Хранение газов

#### *Хранение газов при давлении, близком к атмосферному*

Для хранения газов при давлении, близком к атмосферному, используют разнообразные сосуды. Выбор сосуда определяется, главным образом, количеством газа и условиями его применения. Сравнительно большие объемы газа обычно хранят в *газометрах* (рис. 9), наполненных водой или солевым раствором в качестве запирающей жидкости.

Перед наполнением газометра воздух из него предварительно вытесняют водой. Для этого открывают краны (1) и (2), а через воронку (3) вливают воду и заполняют ею газометр доверху. Затем закрывают оба крана, вынимают пробку из тубуса (4) и вводят в газометр конец газоотводной трубки от прибора для получения газа. Газ поступает в газометр, вытесняя из него воду, которая выливается в большую чашку или раковину. После наполнения газометра газом закрывают нижнее отверстие пробкой и наливают воду в воронку. Для выпуска газа открывают кран (1) и немного приоткрывают кран (2). Вода, поступающая в газометр, вытесняет из него газ, который выходит через газоотводную трубку и направляется в нижний сосуд.

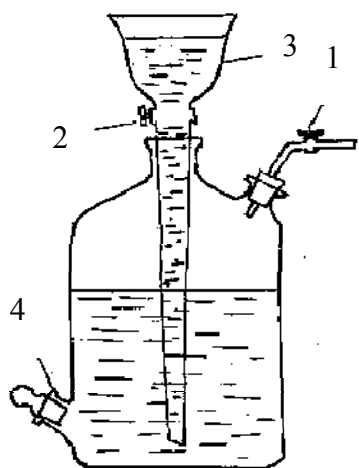


Рис. 9. Газометр

В качестве запирающих жидкостей при хранении газов наиболее часто используют воду или водные растворы солей. Обычно применяют следующие солевые растворы: 20%-ный раствор сульфата натрия, содержащий 2–5% серной кислоты, насыщенный раствор хлорида натрия (22 масс. ч. хлорида натрия и 78 масс. ч. воды), насыщенный раствор хлорида кальция, приготовленный растворением соли в равном по массе количестве воды при 30°C. В отдельных случаях применяют растворы кислот, глицерин, вазелиновое масло и другие жидкости.

Для создания низких температур в лаборатории иногда применяют сжиженные газы. Жидкий азот хранят и перевозят в специальных



**сосудах Дьюара** (рис. 10). Сосуды Дьюара представляют собой либо металлические двустенные сосуды (рис. 10 а), либо стеклянные (аналогичные термосу) двустенные сосуды (рис. 10 б). Стенки стеклянных сосудов посеребрены, а пространство между ними вакуумировано. Их вместимость от 0,5 до 3 л. Стеклянные сосуды Дьюара заключены в металлические, пластмассовые или другие оболочки. На металлическом сосуде Дьюара имеется надпись с указанием содержащегося в нем газа. Они имеют шаровую форму, изготавливаются из алюминиевого сплава, а горловина — из нержавеющей стали. Их вместимость от 5 до 50 л. Существуют специальные инструкции по технике безопасности при пользовании сосудами Дьюара для хранения жидких газов и работы с ними. Очень низкая температура жидких газов (для жидкого азота  $-196^{\circ}\text{C}$ ) представляет большую опасность и требует осторожности и аккуратности при работе с ними.

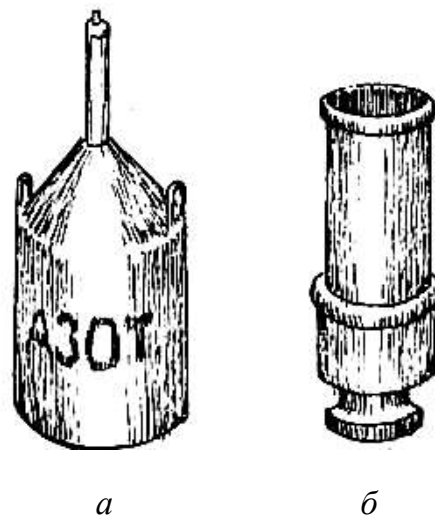


Рис. 10. Сосуды Дьюара

#### *Хранение газов при повышенном давлении*

В лабораторной практике часто пользуются сжатыми газами (водородом, кислородом, азотом, аргоном, гелием и др.). Баллоны с разными газами окрашиваются снаружи в различные цвета и на них делаются соответствующие цветные надписи, а иногда наносятся отличительные цветные полосы (табл. 2).

Таблица 2

#### **Характеристики газовых баллонов**

Газ	Окраска баллона	Цвет надписи	Давление газа в баллоне (атм)	Примечание
Азот	черная	желтый	150	негорючий
Аммиак	желтая	черный	30	сжиженный, негорючий
Аргон	серая	синий	150	негорючий
Ацетилен	белая	красный	до 20	горючий
Водород	темно-зеленая	красный	150	горючий
Гелий	коричневая	белый	150	негорючий
Кислород	голубая	черный	150	не горит, поддерживает горение

Газ	Окраска баллона	Цвет надписи	Давление газа в баллоне (атм)	Примечание
Углекислый газ	черная	белый (желтый)	до 125	сжиженный, негорючий
Хлор	защитная	синий	до 30	сжиженный, горючий
Все горючие газы	красная	белый	до 150	горючие
Сжатый воздух	черная	белый	150	не горит, но поддерживает горение

Баллоны для сжатых газов (рис. 11) представляют собой стальные цилиндрические сосуды большой прочности различной емкости, обычно на 20 или 40 литров. Баллоны имеют слегка выпуклое днище (2); вверху баллона оттянута горловина (4), внизу на баллон одет башмак (3) с квадратным основанием, чтобы баллон мог стоять. В горловину

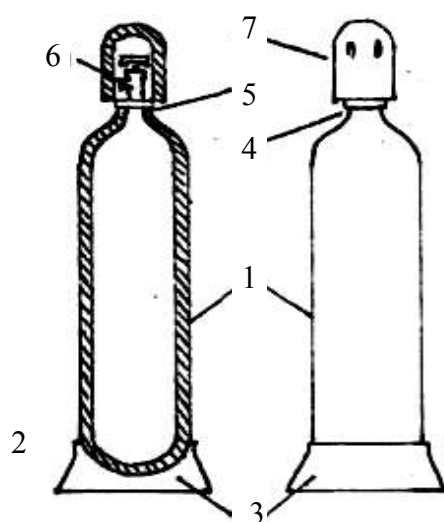


Рис. 11. Разрез и общий вид баллона для хранения газа:

- 1 — корпус; 2 — днище;
- 3 — башмак; 4 — горловина;
- 5 — кольцо; 6 — клапан;
- 7 — колпак

баллона ввернут клапан (6), с помощью которого газ впускают в баллон или выпускают из него. Впуск и выпуск газа производят через боковой штуцер, снабженный резьбой. К клапану баллона присоединяется редукционный клапан, позволяющий более точно регулировать давление выпускаемого из баллона газа. Ниже клапана на горловину надето кольцо с резьбой (5), на которое навертывается предохранительный колпак (7), защищающий клапан от повреждения.

Клапан для баллонов с водородом, кислородом, азотом, углекислым газом и сжатым воздухом изготавливается из латуни. В нижней конической части (хвостовике) клапан снабжен резьбой, с помощью которой он плотно ввертывается в горловину баллона.

Клапан открывается и закрывается поворотом маховика, надеваемого на шпindel (штырь) клапана; шпindel соединен с клапаном, запирающим газ в баллоне. Для впуска и выпуска газа клапан имеет боковой штуцер (отвод), снабженный резьбой и закрываемый предохранительной гайкой (заглушкой). На клапанах для баллонов





с горючими газами (водород, метан и др.) штуцеры имеют левую резьбу, на всех остальных баллонах — правую.

Когда не требуется высокое давление газа, последний выпускают из баллона при помощи редукционного вентиля (редуктора), который плотно навертывается на боковой штуцер (отвод) баллона. В редукторе высокое давление газа (150 атм.) понижается, и давление выпускаемого газа автоматически поддерживается постоянным на определенном уровне (от 0 до 5 атм.). Редуктор имеет два манометра, один манометр высокого давления (до 200–250 атм.) для измерения давления в баллоне, другой — низкого давления (до 5 атм.) для измерения давления на выходе из редуктора.

Отбор газа из баллона проводят в следующей последовательности:

1. Снимают колпак с баллона.
2. Продувают вентиль, открывая его быстрым поворотом маховика на 1/4 оборота влево, и тотчас закрывая. При такой продувке следует стоять сзади или сбоку от бокового штуцера-вентиля.
3. Ослабляют регулировочный винт редуктора, поворачивая его налево и запирая таким образом редуктор. Присоединяют редуктор к вентилю, надежно закрепляя накидную гайку ключом.
4. Медленно и осторожно открывают вентиль баллона, поворачивая маховичок против часовой стрелки.
5. Когда манометр высокого давления на редукторе покажет давление газа в баллоне, то с помощью регулировочного винта редуктора начинают выпуск газа и устанавливают ток нужной скорости или требуемое рабочее давление. Для этого осторожно вывертывают ослабленный ранее регулировочный винт редуктора, поворачивая его направо и следя за манометром низкого давления.
6. После окончания работы вентиль плотно закрывают, поворачивая маховичок по часовой стрелке, то есть вправо, снижают давление в манометре высокого давления редуктора, а затем закрывают выход из редуктора, ослабляя регулировочный винт (поворачивая его налево).

***Важно!*** Работа с баллонами требует особой осторожности и соблюдения ряда правил.

1) Баллоны должны быть укреплены в специальных стойках или с помощью железных хомутов прикреплены к рабочему столу или вытяжному шкафу. Переносить баллоны следует с помощью специальных тележек или перекатывать осторожно вручную в наклонном положении.





2) Баллоны нельзя помещать вблизи отопительных или нагревательных приборов, так как нагревание баллона может привести к взрыву. Расстояние от радиаторов, должно быть не менее 1 м, а от нагревательных приборов — не менее 5 м.

3) Необходимо следить, чтобы не было просачивания газа в вентиле, горловине баллона, а также во всех газопроводах, соединительных трубках и пробках.

### **1.10.3. Очистка и высушивание газов**

Газы, как правило, загрязнены примесями сопутствующих газов или исходных веществ, захваченных током газа. Выбор метода очистки определяется чистотой исходных веществ и назначением получаемого газа. В большинстве случаев при использовании газов для препаративных работ допустимо наличие небольшого количества примесей и не требуется специальная очистка, кроме удаления основных примесей и высушивания.

Для получения чистых газов надо соблюдать следующие требования: применение чистых исходных веществ, чистой и герметичной установки для получения газа; правильный выбор смазки для кранов и шлифов; правильное хранение газов.

Очистка газа включает удаление примеси воздуха, специфических примесей, образующихся в процессе получения данного газа; твердых взвешенных частиц и высушивания.

Очистку газов от твердых взвешенных в них частиц проводят путем фильтрования через толстый слой ваты или другого материала, на который газ не действует. В качестве фильтрующих материалов для газов можно применять стекловолокно, стеклянную или кварцевую вату, некоторые синтетические материалы.

Очистку газов от примесей проводят путем пропускания газа через поглотительные сосуды, содержащие соответствующие жидкие (мокрая очистка) или твердые поглотители (сухая очистка).

Твердые поглотители желательно брать в виде зерен, гранул, таблеток и т. д. Порошкообразные вещества создают большое сопротивление току газа и поэтому их насыпают в поглотительные сосуды слоями, между которыми помещают слои стеклянных бус, стеклянной ваты, асбестового волокна или стеклянных палочек. Наружную поверхность поглотителя следует надежно защитить стеклянной ватой или асбестовой пробкой, чтобы его частицы при внезапном повышении давления не попали в следующий сосуд или не закупорили систему.



Эффект очистки, достигаемый при пропускании газа через пористый слой твердого адсорбента, повышается с увеличением длины слоя и уменьшается с увеличением скорости потока газа. Для фильтрования газов удобно применять склянку Тищенко (рис. 12 а), поглочительные колонки (рис. 12 б, в), U-образные или хлоркальциевые трубки (рис. 12 г, д). Газ можно фильтровать через широкую стеклянную трубку, наполненную ватой, асбестом или другим поглотителем (рис. 12 е).

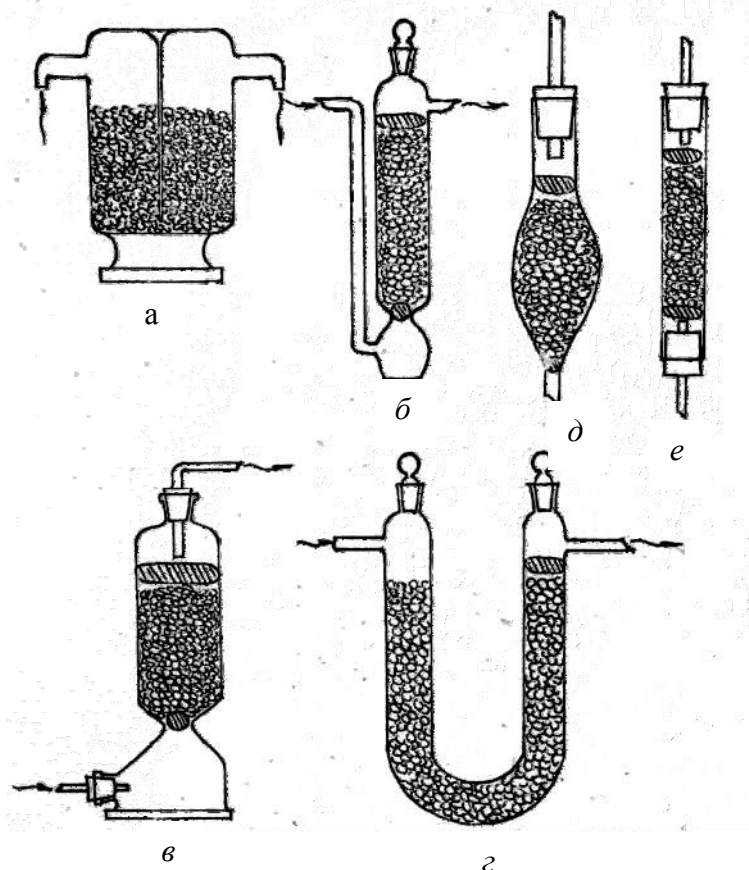


Рис. 12. Приборы для очистки и высушивания газов с помощью твердых сорбентов

Жидкие поглотители обеспечивают лучший контакт с газом и более полную очистку. Для промывания газов путем мокрой очистки используют склянки Дрекслея, Тищенко, Вульфа и другие стеклянные газопромыватели. Для этих же целей можно применять колбу Бунзена, в горло которой вставляется пробка, снабженная стеклянной трубкой.

Для достижения сколько-нибудь достаточного взаимодействия между жидкостью, находящейся в промывной склянке, и пропускаемым газом необходимо, чтобы скорость течения газа не превышала 10 л/час

(150 мл/мин). Скорость течения газа ориентировочно может быть оценена по числу пузырьков газа. При диаметре трубки 5–6 мм выделение 1 пузырька в секунду соответствует скорости течения газа 1 л/час.

Для разделения смеси газов или для отделения газообразных примесей используют растворы, поглощающие те или иные газы. Так, для отделения кислорода применяют влажный фосфор, пирогаллол, гидросульфит натрия, аммиачный раствор оксида меди (I). Наиболее часто используют пирогаллол; для получения поглотительного раствора пирогаллола отдельно готовят 25%-ный раствор пирогаллола и 60%-ный раствор гидроксида калия. Затем берут на 1 объем раствора пирогаллола 5 объемов раствора щелочи и смешивают, избегая окисления воздухом. Один миллилитр такого раствора поглощает 13 мл кислорода.

Для отделения оксида углерода (II) газовую смесь обычно пропускают через раствор хлорида меди (II). Для получения этого раствора 200 г хлорида меди (II) взбалтывают с раствором хлорида аммония (250 г в 750 мл воды) в закрытой склянке, в которую вставляют медную спираль. Перед наполнением поглотительного сосуда 3 объема этого раствора смешивают с 1 объемом водного раствора аммиака ( $\rho = 0,9$  г/мл). Один миллилитр такого раствора поглощает 16 мл CO.

Для поглощения свободных галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) используют водные растворы сульфата железа (II), щелочей или тиосульфата натрия. От оксида углерода (IV) газы очищают пропусканием через 30–50%-ный водный раствор гидроксида калия. В качестве поглотителя аммиака используют 2 М раствор соляной кислоты, для поглощения сероводорода — 0,5 М раствор ацетата свинца (II), а для поглощения оксида серы (IV) — 2 М раствор гидроксида натрия.

Для высушивания газов используют концентрированную серную кислоту, хлорид кальция, перхлорат магния, оксид фосфора (V), гидроксид натрия или калия, натронную известь, оксид алюминия. Реакция между водой и сорбентами протекает с образованием соответствующих гидратов. Серную кислоту помещают в склянки Тищенко, Вульфа, Дрекслея или другие промывные склянки. При этом чистую концентрированную кислоту наливают не более чем на 1/3 высоты склянки и пропускают газ с такой скоростью, чтобы можно было считать пузырьки, проходящие через жидкость.

Для высушивания газа пропусканием через слой твердых сорбентов применяют склянки Тищенко для твердых веществ, поглотительные колонки, хлоркальциевые и U-образные трубки (рис. 12).



Выбор осушителя определяется не только его высушивающим эффектом, но и природой газа. Поэтому учитывается возможность химического взаимодействия между газом и осушителем. Например, концентрированная серная кислота не может быть использована для высушивания иодоводорода, бромоводорода и аммиака, а гидроксид калия — для высушивания сероводорода, хлора и т. д. (табл. 3).

Таблица 3

#### Характеристики осушителей для газов

Осушитель	Остаточное содержание влаги, мг/л	Используют для осушения	Неприменим для осушения
$\text{CaCl}_2$	0.2–0.8	$\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CO}$ , $\text{HCl}$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{H}_2$	$\text{Br}_2$ , $\text{HBr}$ , $\text{HI}$ , $\text{NH}_3$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$3 \cdot 10^{-3}$	$\text{HCl}$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{H}_2$	$\text{HBr}$ , $\text{HI}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NO}_2$ , $\text{NO}$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-3}$	Для всех газов	—
$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{H}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{SO}_2$	$\text{NH}_3$ , $\text{HF}$ , $\text{HCl}$ , $\text{HBr}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{Cl}_2$
$\text{KOH}$	$2 \cdot 10^{-3}$ – $7 \cdot 10^{-3}$	$\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{H}_2$ , $\text{NH}_3$	$\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{HCl}$ , $\text{HI}$ , $\text{HBr}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$4 \cdot 10^{-3}$	Для всех газов	—

#### 1.10.4. Техника безопасности при работе с газами

Работа с газообразными веществами требует соблюдения особых правил техники безопасности.

Реакционный сосуд, в который подают газ из баллона или другого аппарата, обязательно должен иметь сообщение с атмосферой. Если не предусмотреть выход газа из прибора, давление внутри системы быстро возрастает, что может привести к взрыву.

Многие горючие газы (водород, оксид углерода (II), ацетилен и др.) образуют с воздухом взрывчатые смеси, а поэтому неосторожная работа с ними может привести к взрыву. Установки для получения горючих и взрывоопасных газов помещают в вытяжном шкафу вдали от нагревательных приборов или открытого пламени.

Большинство газов (сероводород, оксид серы (IV), оксиды азота, циановодород, хлор и др.) принадлежат к числу ядовитых веществ. Такие газы, как аммиак, оксид углерода (IV), хлороводород и др., безвредны в небольших количествах, но могут оказывать вредное дей-



ствие, если присутствуют в больших количествах. Все работы по получению ядовитых газов следует проводить только **в вытяжном шкафу**. Прибор должен быть проверен на герметичность. Для поглощения ядовитых газов используют приборы с поглотителями, в которых газ проходит через слой адсорбента снизу вверх. Для небольших количеств газа удобно применять склянки Тищенко для сухих веществ, а в случае выделения большого объема газов — поглотительные колонки (рис. 12 б, в). В качестве поглотителей используют адсорбенты с высокоразвитой поверхностью, такие как активированный уголь и силикагель.

#### *Оказание первой помощи*

Первая помощь при появлении даже слабых признаков отравления газом:

- вывести пострадавшего на свежий воздух,
- вызвать врача,
- в более серьезных случаях необходимо применять специальные средства (табл. 4).

Таблица 4

#### **Дополнительные меры по оказанию помощи при отравлении**

<i>Отравляющее вещество</i>	<i>Принимаемые меры</i>
Аммиак, $\text{NH}_3$	Вдыхать водяной пар
Пары брома, $\text{Br}_2$	Нюхать нашатырный спирт; промыть глаза, нос и рот 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия
Пары иода, $\text{I}_2$	Вдыхать водяной пар с примесью аммиака; глаза промыть 1%-ным раствором тиосульфата натрия
Оксид углерода (II), $\text{CO}$	Нюхать нашатырный спирт; не допускать охлаждения тела
Оксид серы (IV), $\text{SO}_2$	Вдыхать пары аммиака с примесью спирта; поставить горчичники на грудь; промывать нос и полоскать полость рта 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия
Сероводород, $\text{H}_2\text{S}$	Нюхать хлорную известь, поставить горчичники на грудь
Хлор, $\text{Cl}_2$	Вдыхать кислород, водяной пар или спиртовой раствор аммиака; глаза, нос и рот промыть 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия



---

## Глава 2

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

---

#### 2.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИГОТОВЛЕНИЮ РАСТВОРОВ

Перед приготовлением раствора следует подготовить необходимое оборудование и посуду, которые будут использоваться как в процессе приготовления раствора, так и при его последующем хранении.

При приготовлении раствора твердые вещества взвешивают на весах, а жидкие компоненты в основном отмеряют по объему. Лабораторное оборудование и химическая посуда, применяемые для измерения количеств компонентов, определяется требованиями к точности концентрации раствора.

Для расчета заданных значений концентраций растворов необходимо использовать табличные значения атомных масс элементов. Взвешивание проводят на технических или аналитических весах, а измерение объемов осуществляют с помощью калиброванной мерной посуды.

Независимо от того, какой по точности концентрации раствор требуется приготовить, необходимо выполнять ряд общих правил:

1. При растворении твердых веществ в растворителе или при разбавлении концентрированного раствора *никогда не следует выливать в сосуд сразу весь объем* растворителя. Первоначально обычно используют менее половины объема. Оставшимся растворителем обязательно несколько раз ополаскивают посуду, в которой проводилось взвешивание или отмеривание объема вещества, каждый раз добавляя этот растворитель к приготавливаемому раствору.

2. Применять следует только чистые растворители. Например, для водных растворов следует использовать дистиллированную или деминерализованную воду.

3. Посуда должна быть чистой и инертной к раствору. Если есть опасение, что раствор может взаимодействовать с материалом посуды, то посуду внутри покрывают соответствующим химически стойким материалом. Например, при длительном хранении концентрированных растворов щелочей происходит выщелачивание кремниевой кислоты из стекла, поэтому внутренние стенки бутылей для хранения



щелочей обычно покрывают парафином. С этой целью несколько кусочков парафина помещают внутрь бутылки, которую нагревают до 60–80°C в сушильном шкафу. Вращая бутылку, равномерно распределяют расплавленный парафин по внутренней поверхности и затем дают ей остыть. Альтернативным вариантом в этом случае является применение толстостенной фарфоровой посуды.

4. Перед приготовлением раствора обычно готовят два одинаковых сосуда: один для растворения, а другой для раствора. Это связано с тем, что достаточно часто возникает необходимость отфильтровать приготовленный раствор от осадка или примесей, не растворившихся в данных условиях.

5. Для приготовления растворов из жидких веществ рекомендуется применять отградуированную по объему мерную посуду. Градуирование емкостей проводят, заполняя их объемами воды и нанося восковым карандашом соответствующие метки или используют фабричный вариант мерной посуды.

6. Сосуды для хранения растворов должны быть защищены от попадания в них пыли или газов, с которыми могут взаимодействовать растворы. Например, сосуды с растворами щелочей для защиты от оксида углерода (IV) снабжают хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью (смесь гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и едкого натра  $\text{NaOH}$ ). Растворы некоторых веществ ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и др.) нестойки под действием солнечного света, и для хранения таких растворов рекомендуется применять либо специальные сосуды из темного стекла, либо сосуды, оклеенные черной бумагой. Не рекомендуется покрывать стеклянные сосуды черным лаком, так как лаковая пленка частично пропускает свет.

7. Сосуды с хранящимися в них растворами должны быть обязательно подписаны. Этикетка или надпись восковым карандашом должна отражать химический состав раствора и его концентрацию.

8. Важную роль при хранении растворов играют правильно подобранные стеклянные, резиновые или корковые пробки для сосудов. Так, для хранения щелочей рекомендуется использовать корковые пробки, залитые парафином. Использование же притертых стеклянных пробок часто приводит к их «заеданию» за счет взаимодействия хранящихся веществ со стенками сосуда.

9. Скорость гетерогенного процесса растворения твердого вещества тем больше, чем больше поверхность раздела твердой и жидкой фаз. Поэтому *перед растворением твердых негигроскопических веществ их рекомендуется измельчить в ступке и взвешивать навеску*



*уже измельченного вещества.* Гигроскопичные вещества взвешивают и растворяют, не измельчая. Смолистые вещества обычно не удается измельчить до порошка. Поэтому перед растворением их рекомендуется разрезать ножом на более мелкие кусочки. Иногда тонко измельченное порошкообразное вещество плохо смачивается водой и плавает на поверхности. В этом случае *порошок первоначально смачивают небольшим количеством неполярного растворителя, например, этилового спирта,* а затем уже приливают воду. Такой метод можно применять для ускорения процесса растворения как органических, так и неорганических веществ при условии, что спирт не оказывает химического влияния на вещество или его раствор.

10. Скорость растворения можно увеличить, повышая (если это допустимо) температуру раствора. Применяя подогрев, необходимо непрерывно перемешивать раствор, так как в противном случае осевшее на дно нерастворившееся вещество вызывает местный перегрев раствора, в результате происходит его выброс или растрескивание сосуда.

## 2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

Для определения концентрации растворов могут быть использованы различные методы, основанные на измерении физико-химических параметров растворов, зависящих от концентрации растворенного вещества. Среди этих методов наиболее популярным является измерение плотности раствора. Это связано как с доступностью экспериментального оборудования, так и с наличием детальных справочных данных о плотности растворов широкого круга веществ различной концентрации. Для измерения плотности растворов наиболее часто используют *ареометр*.

Ареометр представляет собой стеклянную трубку, расширенную внизу и заполненную дробью или специальной массой. В верхней узкой части ареометра находится шкала определенного диапазона значений с делениями.

Для измерения плотности ареометр погружают в жидкость. Чем меньше плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр. Плотность растворов может изменяться в значительных пределах. Поэтому для измерения их плотности применяют набор ареометров, каждый из которых предназначен для измерения определенного узкого интервала плотностей (обычно  $\Delta\rho = 0.2 \text{ г/см}^3$ ), например, от 0,800 до 1,000, от 1,000 до 1,200 и т. д.



Для измерения плотности раствора *сухой чистый цилиндр* емкостью не менее 0,2 л заполняют на 3/4 исследуемым раствором и осторожно погружают в него ареометр, *не выпуская из рук до тех пор, пока не убедятся, что ареометр плавает*. Начинать измерение плотности следует с помощью ареометра, шкала которого отградуирована на наименьшее ожидаемое значение плотности. Если ареометр не погрузится в раствор своей узкой отградуированной частью, то следует заменить его на следующий, более «тяжелый», из набора, и так до тех пор, пока ареометр не погрузится в раствор на такую глубину, чтобы уровень жидкости в цилиндре находился в пределах шкалы ареометра.

**Внимание!** Ареометр должен находиться в центре цилиндра и ни в коем случае не касаться стенок его или быть близко к ним, так как из-за мениска показания ареометра искажаются.

Показания шкалы ареометра следует определять по нижнему мениску для прозрачных жидкостей, и по верхнему — для непрозрачных. Измерение величины плотности раствора следует проводить не менее 3 раз и в качестве окончательного результата использовать среднее арифметическое значение экспериментальных величин. После работы ареометр осторожно вынимают из цилиндра, обмывают водой, вытирают фильтровальной бумагой и ставят на свое место в футляр.

## 2.3. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ РАСТВОРОВ

### 2.3.1. Растворы, концентрация которых выражена в виде массовой доли растворенного вещества (процентная концентрация, $\omega$ )

При приготовлении таких растворов необходимо рассчитать массу растворенного вещества ( $m_{\text{вещества}}$ ) и массу растворителя ( $m_{\text{растворителя}}$ ) или объем растворителя ( $V_{\text{растворителя}}$ ).

**Пример 1.** Приготовить 500 г 9%-ного водного раствора  $K_2CrO_4$ .

$$m_{\text{вещества}} = \omega \cdot m_{\text{раствора}} / 100 = 45 \text{ г } K_2CrO_4.$$

Поскольку масса раствора определяется суммой масс растворенного вещества и растворителя, то:

$$m_{\text{растворителя}} = m_{\text{раствора}} - m_{\text{вещества}} = 455 \text{ г } H_2O.$$



Приняв плотность воды равной единице, получаем, что объем воды в миллилитрах численно совпадает с массой, выраженной в граммах:

$$V_{\text{растворителя}} = 455 \text{ мл.}$$

Многие химические вещества представляют собой кристаллосольваты — например, кристаллогидраты:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и др. При приготовлении растворов таких веществ необходимо учитывать имеющуюся в их составе кристаллизационную воду.

**Пример 2.** Приготовить 1 кг 5%-ного водного раствора соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Определим относительное содержание безводной соли в кристаллогидрате:

$$m_{\text{безв.}} = (m_{\text{кр.}} \cdot M_{\text{безв.}}) / M_{\text{кр.}}$$

где  $M_{\text{безв.}}$  и  $M_{\text{кр.}}$ ,  $m_{\text{безв.}}$  и  $m_{\text{кр.}}$  — молярные массы и массы безводной соли и кристаллогидрата.

Массу растворенного вещества вычисляем из значения массовой доли:

$$m_{\text{кр.}} = M_{\text{кр.}} \cdot \omega \cdot m_{\text{раствора}} / 100 \cdot M_{\text{безв.}} = 134,9 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$$

Массу воды, необходимую для приготовления раствора, определяем по разности масс раствора и кристаллогидрата:

$$m_{\text{растворителя}} = m_{\text{раствора}} - m_{\text{кр.}} = 865,1 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

При работе с жидкими растворами более удобно измерять объемы, а не массу растворов. В этом случае необходимы справочные данные о значении плотности раствора заданной концентрации.

**Пример 3.** Приготовить 0,8 л 20%-ного раствора KOH.

По справочнику определяем значение плотности данного раствора:  $\rho = 1,235 \text{ г/мл}$ . Массу KOH определяем из соотношения

$$m_{\text{вещества}} = \omega \cdot V_{\text{раствора}} \cdot \rho / 100 = 122,5 \text{ г KOH}.$$

При плотности воды, равной единице, объем воды в миллилитрах численно совпадает с массой растворителя, выраженной в граммах:

$$m_{\text{растворителя}} = V_{\text{раствора}} \cdot \rho - m_{\text{вещества}} = 490 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

$$V_{\text{растворителя}} = 490 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}.$$

При расчетах, связанных с приготовлением разбавленных ( $\omega < 1\%$ ) растворов, часто используют два приближения:

- масса раствора незначительно отличается от массы растворителя;
- плотность раствора практически совпадает с плотностью растворителя.



**Пример 4.** Приготовить 100 мл 0,6%-ного водного раствора  $BaCl_2$ .

При  $\rho_{\text{раствора}} \cong \rho_{\text{растворителя}} = 1 \text{ г/мл}$ ,  $m_{\text{вещества}} \cong \omega \cdot V_{\text{раствора}} \cdot \rho_{\text{растворителя}} / 100 = 0,6 \text{ г}$ .  
 $V_{\text{растворителя}} \cong V_{\text{раствора}} = 100 \text{ мл}$ .

В химической практике наряду с приготовлением растворов из индивидуальных компонентов — растворителя и растворяемого вещества — часто приходится готовить необходимые для работы растворы из имеющихся в лаборатории с отличной от необходимой концентрацией. Наиболее часто встречается задача «на разбавление» — приготовление более разбавленных растворов из выпускаемых промышленностью концентрированных растворов химических реактивов. В этом случае следует рассчитать объемы концентрированного раствора и растворителя, необходимые для приготовления рабочего раствора требуемой концентрации. Нужно отметить, что при разбавлении концентрированных растворов растворителем *масса растворенного вещества остается неизменной*. Как следствие этого положения существуют равенства:

$$\omega_{\text{конц.}} \cdot m_{\text{конц.}} = \omega_{\text{разб.}} \cdot m_{\text{разб.}}, \quad (1)$$

$$\omega_{\text{конц.}} \cdot V_{\text{конц.}} \cdot \rho_{\text{конц.}} = \omega_{\text{разб.}} \cdot V_{\text{разб.}} \cdot \rho_{\text{разб.}}, \quad (2)$$

где индексы *конц.* и *разб.* относятся к концентрированному и разбавленному растворам, соответственно. Используя справочные данные о плотностях концентрированного и требуемого разбавленного растворов, можно рассчитать необходимый объем концентрированного раствора:

$$V_{\text{конц.}} = \omega_{\text{разб.}} \cdot V_{\text{разб.}} \cdot \rho_{\text{разб.}} / \omega_{\text{конц.}} \cdot \rho_{\text{конц.}} \quad (3)$$

Требуемый для разбавления объем растворителя определяется разностью объемов разбавленного и концентрированного растворов:

$$V_{\text{растворителя}} = V_{\text{разб.}} - V_{\text{конц.}} \quad (4)$$

**Пример 5.** Приготовить 100 мл 10%-ного раствора  $HCl$ , используя 36%-ный концентрированный раствор соляной кислоты.

Найденные по справочнику значения плотностей 10%-ного и 36%-ного растворов соляной кислоты равны соответственно 1,046 и 1,179 г/мл. Требуемые объемы концентрированного раствора  $HCl$  и воды, рассчитанные по уравнениям (3) и (4), составляют 24,6 мл и 75,4 мл.

В некоторых случаях для приготовления растворов используют смешивание нескольких растворов с известной концентрацией. При этом необходимо рассчитать объемы смешиваемых растворов.



**Пример 6.** Приготовить 80 мл 40%-ного раствора щелочи KOH из имеющихся 50%-ного и 20%-ного растворов. Какой объем каждого из растворов следует взять для приготовления искомого раствора?

Обозначим требуемые объемы 50%-ного и 20%-ного растворов через  $V_1$  и  $V_2$ . Масса KOH, содержащаяся в 80 мл 40%-ного раствора ( $m$ ), состоит из масс  $m_1$  и  $m_2$ , содержащихся соответственно в требуемых объемах каждого из растворов, используемых для приготовления искомого.

$$m = m_1 + m_2,$$

$$\text{или } \omega \cdot V \cdot \rho = \omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1 + \omega_2 \cdot V_2 \cdot \rho_2.$$

Справочные значения плотностей растворов:

$$\rho = 1,48 \text{ г/мл}; \rho_1 = 1,54 \text{ г/мл}; \rho_2 = 1,19 \text{ г/мл}.$$

Таким образом, предыдущее уравнение содержит два неизвестных,  $V_1$  и  $V_2$ , которые также входят в уравнение для общего объема раствора:  $V = V_1 + V_2$ .

Решая систему из двух уравнений с двумя неизвестными, находим значения  $V_1 = 53,2$  мл и  $V_2 = 26,8$  мл.

### 2.3.2. Растворы с молярной концентрацией

Для приготовления растворов с молярной концентрацией ( $C$ ) растворенного вещества обычно используют мерную лабораторную посуду. Вещество растворяют в некотором количестве растворителя с последующим доведением объема раствора до требуемого значения. В связи с этим расчеты, необходимые для приготовления такого раствора, в основном связаны с определением массы растворяемого вещества.

**Пример 7.** Приготовить 2 л 0,5 М раствора карбоната натрия, используя кристаллическую соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Молярная масса  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  составляет 286 г/моль. Масса растворенного вещества:

$$m_{\text{вещества}} = C \cdot M_{\text{вещества}} \cdot V_{\text{раствора}} = 286 \text{ г},$$

где  $C$  — молярная концентрация раствора,  $M_{\text{вещества}}$  — молярная масса растворенного вещества. Таким образом, для приготовления данного раствора необходимо взять 286 г соды и довести объем раствора до 0,8 л.

При приготовлении растворов с молярной концентрацией методом разбавления более концентрированных растворов необходимо рассчитать требуемый объем концентрированного раствора  $V_{\text{конц.}}$ . Используя условие постоянства массы растворенного вещества при разбавлении раствора растворителем, получим:

$$C_{\text{конц.}} \cdot V_{\text{конц.}} = C_{\text{разб.}} \cdot V_{\text{разб.}} \quad (5)$$





**Пример 8.** Приготовить 250 мл 0,5 М водного раствора HCl из 10 М раствора соляной кислоты.

Рассчитаем объем концентрированного раствора кислоты из приведенного выше соотношения:

$$V_{\text{конц}} = C_{\text{разб.}} \cdot V_{\text{разб.}} / C_{\text{конц.}} = 12,5 \text{ мл HCl.}$$

Таким образом, для приготовления требуемого раствора соляной кислоты необходимо взять 12,5 мл концентрированного раствора HCl и довести общий объем раствора путем прибавления воды до 250 мл.

### 2.3.3. Растворы с эквивалентной (нормальной) концентрацией

**Пример 9.** Сколько граммов безводной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  необходимо взять для приготовления 2 л 0,5 н. раствора.

Молярная масса эквивалента ( $M_{\text{экв}}$ )  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 2 = 53 \text{ г/моль-экв.}$$

Масса растворяемого вещества может быть определена из следующего соотношения ( $C_{\text{экв}}$  — эквивалентная концентрация вещества):

$$m_{\text{вещества}} = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V_{\text{раствора}} = 53 \text{ г.}$$

**Пример 10.** Приготовить 1 л 0,5 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , используя концентрированный 10 н. раствор серной кислоты.

Используем следующее соотношение:

$$C_{\text{экв конц.}} \cdot V_{\text{конц.}} = C_{\text{экв разб.}} \cdot V_{\text{разб.}} \quad (6)$$

$$\text{Отсюда } V_{\text{конц.}} = C_{\text{экв разб.}} \cdot V_{\text{разб.}} / C_{\text{экв конц.}} = 0,05 \text{ л H}_2\text{SO}_4.$$

**Пример 11.** Сколько миллилитров 57%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  нужно взять для приготовления 3 л 0,2 н. раствора?

Азотная кислота одноосновна и, следовательно,  $M_{\text{экв}}(\text{HNO}_3) = M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль-экв.}$  Масса азотной кислоты, содержащаяся в 3 л 0,2 н. раствора:

$$m_{\text{вещества}} = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв вещества}} \cdot V_{\text{раствора}} = 37,8 \text{ г.}$$

Это же количество азотной кислоты должно содержаться в  $V$  мл 57%-ного раствора. Исходя из полученного значения  $m_{\text{вещества}}$ , найденного в справочнике значения плотности 57%-ного раствора (1,467 г/мл), рассчитаем требуемый объем кислоты:  $V = 100 \cdot m_{\text{вещества}} / \omega \cdot \rho = 45,2 \text{ мл.}$

**Пример 12.** Какова нормальность 10%-ного раствора  $\text{KIO}_3$  при восстановлении его до свободного иода?

Из полуреакции  $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 0,5\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , рассчитаем эквивалентную массу  $\text{KIO}_3$ :  $M_{\text{экв}}(\text{KIO}_3) = M(\text{KIO}_3) / 5 = 42,8 \text{ г/моль-экв.}$

Используя значение плотности 10%-ного раствора  $\text{KIO}_3$  1,09 г/мл (справочные данные), рассчитаем массу вещества, содержащегося в 1 л 10%-ного раствора:

$$m_{\text{вещества}} = \omega \cdot V_{\text{раствора}} \cdot \rho / 100 = 109 \text{ г.}$$

Таким образом, в 1 л данного раствора содержится  $m_{\text{вещества}} / M_{\text{экв}} = 2,55$  эквивалента вещества, что и соответствует его эквивалентной концентрации, то есть

$$C_{\text{экв}} = 2,55 \text{ моль-экв./л.}$$



## 2.4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### 2.4.1. Перечень оборудования и химической посуды:

Технические или аналитические весы;  
Электрические плитки;  
Термостойкие и химически стойкие стаканы объемом 50–500 мл;  
Термостойкие плоскодонные колбы объемом 100–250 мл;  
Мерные калиброванные колбы объемом 100–500 мл;  
Стеклянные палочки;  
Стеклянные бутылки для хранения приготовленных растворов.

### 2.4.2. Приготовление водных растворов щелочей

В лабораторной практике наиболее часто применяются NaOH и KOH. В продаже эти реактивы имеются в виде технических, чистых, чистых для анализа и химически чистых. Чистые вещества выпускаются в виде белых пластинчатых кусков, а химически чистые — в виде чешуек или палочек. Хранят щелочи в стеклянных банках, закрытых корковыми пробками, залитыми парафином или в пластиковых контейнерах.

При растворении щелочи происходит сильное разогревание, особенно в тех местах, где она лежит кусками. В этих случаях рекомендуется интенсивное перемешивание раствора и использование фарфоровой посуды, которая обладает большей механической, термической и химической устойчивостью по сравнению со стеклянной.

Гидроксид натрия NaOH ( $M = 39,997$  г/моль) — бесцветная кристаллическая масса, плотность  $2,02$  г/см<sup>3</sup>, температура плавления  $327,6^{\circ}\text{C}$ , хорошо растворим в воде, этаноле; не растворим в эфире. Из концентрированных водных растворов при  $-8^{\circ}\text{C}$  выделяются кристаллы  $\text{NaOH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Гидроксид калия KOH ( $M = 56,109$  г/моль) — белая просвечивающая кристаллическая масса, плотность  $2,04$  г/см<sup>3</sup>, температура плавления  $360,4^{\circ}\text{C}$ , хорошо растворим в воде с сильным разогреванием.

На воздухе твердые NaOH и KOH могут поглощать  $\text{CO}_2$  и пары воды, вследствие чего при хранении расплываются и содержат примеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



#### ***2.4.2.1. Приготовление растворов щелочи из твердых веществ***

Независимо от требуемой концентрации раствора щелочи *рекомендуется вначале приготовить концентрированный раствор (32–40%)*, так как в таких условиях многие примеси (например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) плохо растворяются и при отстаивании осаждаются на дно сосуда. Отстаивание продолжается обычно не менее двух дней. Сосуд, содержащий концентрированный раствор щелочи, должен быть плотно закрыт резиновой пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью для поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха. После отстаивания прозрачный раствор щелочи осторожно переносят в другой предварительно подготовленный сосуд.

Концентрацию приготовленного концентрированного раствора щелочи определяют на основании данных о плотности, полученных с помощью ареометра.

##### ***Задания:***

1. Приготовить 0,3 л концентрированного раствора  $\text{NaOH}$ .
2. Приготовить 0,2 л концентрированного раствора  $\text{KOH}$ .

С помощью ареометра измерить плотность и установить процентную концентрацию растворов. Рассчитать молярную и эквивалентную концентрации приготовленных растворов.

#### ***2.4.2.2. Приготовление разбавленных водных растворов из концентрированных растворов щелочей***

Для приготовления разбавленного раствора из концентрированного необходимо:

- экспериментально определить (с помощью ареометра) плотность имеющегося в лаборатории концентрированного раствора щелочи и установить его концентрацию;
- рассчитать и отмерить необходимый объем раствора щелочи и довести его растворителем до заданной величины;
- в зависимости от требуемой точности установить концентрацию раствора (либо по значению плотности с помощью ареометра, либо титрованием раствора щелочи раствором кислоты).

##### ***Задания:***

1. Используя концентрированный раствор  $\text{NaOH}$ , приготовить:
  - а) 200 мл ...%-ного раствора  $\text{NaOH}$ ,
  - б) 250 мл разбавленного (...) раствора  $\text{NaOH}$ ;



2. Используя концентрированный раствор КОН, приготовить:
- 250 мл ... М раствора КОН,
  - 100 мл ... н. раствора КОН.
3. Рассчитать концентрацию приготовленных растворов, выраженную в других единицах.

### 2.4.3. Приготовление водных растворов кислот

В химической лаборатории приходится работать со многими минеральными и органическими кислотами. Некоторые из них (соляная, серная, азотная, уксусная и др.) выпускаются промышленностью в виде концентрированных водных растворов, концентрацию которых можно установить по значению плотности. Для сугубо приближенной оценки концентрации выпускаемых промышленностью водных растворов минеральных кислот полезно применять эмпирическое правило — процентная концентрация растворов близка к молярной массе кислоты:  $\omega \approx M$ . Например:  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$ ,  $\omega = 93\text{--}96\%$ ;  $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$ ,  $\omega = 35\text{--}38\%$ ;  $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}$ ,  $\omega = 61\text{--}68\%$ .

**Внимание!** Обращаться с кислотами следует осторожно, соблюдая все необходимые правила безопасности, так как они сильно действуют на кожу, разрушают обувь и одежду, портят лабораторные столы и пол.

Кислоты, попавшие на обувь или одежду, необходимо смыть большим количеством воды, нейтрализовать содой или аммиаком и снова смыть водой. Разлитую на столе или полу кислоту нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{CaCO}_3$ . Дымящие или сильно пахнущие кислоты необходимо хранить в вытяжном шкафу.

#### 2.4.3.1. Приготовление водных растворов серной кислоты

Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $M = 98,076 \text{ г/моль}$ ) — бесцветная жидкость, без запаха, плотность  $1,830\text{--}1,835 \text{ г/мл}$ , максимальная концентрация  $93,56\text{--}95,60\%$ , температура затвердевания  $10,5^\circ\text{C}$ . Энергично поглощает влагу из воздуха, не дымит, обугливает органические материалы, при смешивании с водой выделяет большое количество тепла.

**Внимание!** Приготавливая водные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , следует прибавлять кислоту к воде небольшими порциями и хорошо перемешивать раствор.



Хранят растворы серной кислоты в сосудах с притертой пробкой. Запрещается применять резиновые пробки. Окрашенную органическими примесями серную кислоту обесцвечивают нагреванием или прибавлением ( $\sim 0,01\text{--}0,03\%$ ) пероксида водорода.

**Задания:**

1. Используя концентрированный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приготовить:
  - а) 200 мл ... %-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - б) 250 мл ... М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - в) 200 мл ... н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
2. Рассчитать концентрацию приготовленных растворов, выраженную в других единицах.

#### **2.4.3.2. Приготовление водных растворов соляной кислоты**

Соляная кислота  $\text{HCl}$  (хлористоводородная кислота,  $M = 36,461$  г/моль) — бесцветная жидкость с резким запахом, выпускается с концентрацией водных растворов 35–38%,  $\rho = 1,174\text{--}1,190$  г/мл. Дымит на воздухе. Хранят соляную кислоту под тягой в сосудах с притертой пробкой, применение резиновых пробок недопустимо. Выпускаемая промышленностью соляная кислота иногда загрязнена свободным хлором. Для удаления хлора через соляную кислоту продувают воздух при помощи водоструйного насоса. Очистку соляной кислоты можно проводить также перегонкой. При этом получают раствор, содержащий 20–24%  $\text{HCl}$ ,  $\rho = 1,10$  г/мл.

Приближенную концентрацию соляной кислоты можно рассчитать по ее плотности:  $\omega \approx 2(\rho - 1)$ . Например, кислота с плотностью 1,12 содержит 0,24%  $\text{HCl}$ , кислота с плотностью 1,06 —  $\omega = 0,12\%$  и т. д.

**Задания:**

1. Используя концентрированный раствор  $\text{HCl}$ , приготовить:
  - а) 160 мл ... %-ного раствора  $\text{HCl}$ ;
  - б) 250 мл ... М раствора  $\text{HCl}$ ;
  - в) 100 мл ... н. раствора  $\text{HCl}$ .
2. Рассчитать концентрацию приготовленных растворов, выраженную в других единицах.

#### **2.4.3.3. Приготовление водных растворов азотной кислоты**

Азотная кислота  $\text{HNO}_3$  ( $M = 63,012$  г/моль) — бесцветная или желтая жидкость, выпускается с концентрацией 54–68%  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,337\text{--}1,405$  г/мл). Концентрированная кислота на свету окрашивается



оксидами азота в красно-оранжевый цвет. Хранят кислоту в темноте под тягой в сосудах с притертой пробкой (резиновые и корковые пробки не применяются).

Для очистки растворов азотной кислоты от оксидов азота используют кипячение растворов в течение нескольких минут в колбе, накрытой часовым стеклом, с последующей продувкой раствора воздухом до полного обесцвечивания.

Дымящуюся азотную кислоту  $\omega = 89\text{--}99\%$  получают перегонкой смеси концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1 : 3 (серную кислоту осторожно приливают к раствору азотной). В приемную колбу наливают концентрированный ( $\omega \approx 60\%$ ) раствор  $\text{HNO}_3$ , в котором и растворяются отгоняемые оксиды азота. Дымящуюся азотную кислоту хранят в сосудах с притертой пробкой в прохладном темном месте.

**Задания:**

1. Используя концентрированный раствор  $\text{HNO}_3$ , приготовить:
  - а) 150 мл ... % -ного раствора  $\text{HNO}_3$ ;
  - б) 200 мл ... М раствора  $\text{HNO}_3$ .
2. Рассчитать концентрацию приготовленных растворов, выраженную в других единицах.

#### **2.4.3.4. Приготовление водных растворов уксусной кислоты**

Уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $M = 60,052$  г/моль) — бесцветная жидкость с резким запахом. Безводная (ледяная) уксусная кислота образует бесцветные блестящие пластинки, которые плавятся при  $16,6^\circ\text{C}$ . Процесс затвердевания кислоты сопровождается увеличением объема, что может приводить к разрыву посуды. Ледяная кислота горит, с воздухом образует взрывоопасные смеси, сильно действует на кожу. Выпускаемая промышленностью химически чистая и чистая для анализа кислота содержит 99,8%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\rho = 1,050$  г/мл) и 98,0%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\rho = 1,055$  г/мл) соответственно.

**Внимание!** Характерной особенностью растворов уксусной кислоты является немонотонная зависимость плотности раствора от его концентрации.

Плотность раствора увеличивается с ростом концентрации кислоты до 78%, а затем, начиная с 81%, понижается. Это приводит к тому, что плотности растворов больше 1,050 могут отвечать двум значени-





ям концентрации раствора — как больше, так и меньше 78%. В связи с этим при определении концентрации водных растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  методом измерения плотности раствора необходимо установить, повышается или понижается плотность раствора при его разбавлении водой. Если при добавлении воды плотность раствора повышается, то кислота содержит более 78%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Задания:**

1. Используя концентрированный раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , приготовить:
  - а) 120 мл ...% -ного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
  - б) 200 мл ... М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
  - в) 100 мл ... н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
2. Рассчитать концентрацию приготовленных растворов, выраженную в других единицах.

#### 2.4.4. Приготовление водных растворов солей

##### 2.4.4.1. Приготовление водных растворов солей из безводных солей

Тиоцианат калия  $\text{KCNS}$  (роданид калия,  $M = 97,184$  г/моль) — бесцветное кристаллическое вещество, плотность  $1,89$  г/см<sup>3</sup>, температура плавления  $176,8^\circ\text{C}$ . Очень гигроскопичен, хорошо растворим в воде с сильным эндотермическим эффектом, растворим в этаноле.

**Внимание!** При приготовлении растворов  $\text{KCNS}$  особое внимание необходимо уделить чистоте посуды, так как от присутствия следов  $\text{Fe}^{3+}$  раствор приобретает окраску.

**Задание:**

1. Приготовить 250 мл 1,5 М раствора  $\text{KCNS}$  и установить концентрацию приготовленного раствора на основании измерения его плотности.
2. Рассчитать концентрацию приготовленного раствора, выраженную в других единицах.

Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , ( $M = 156,036$  г/моль) — темно-фиолетовые, почти черные с металлическим блеском кристаллы, плотность  $2,71$  г/см<sup>3</sup>. Растворим в воде с фиолетовым или розовым (при сильном разбавлении) окрашиванием. Растворим в метаноле, ацетоне, уксусной кислоте. Водные растворы хранят в посуде из темного стекла. Кристаллический  $\text{KMnO}_4$  в холодной воде растворяется медленно, поэтому рекомендуется растворить его в горячей воде с по-



следующим охлаждением раствора до комнатной температуры перед измерением плотности раствора.

**Задание:**

1. Приготовить 250 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , для использования его в качестве окислителя в кислых растворах. Концентрацию раствора установить по его плотности.

2. Рассчитать концентрацию приготовленного раствора, выраженную в других единицах.

Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $M=194,19$  г/моль) — желтые ромбические кристаллы, устойчивые на воздухе с плотностью  $2,73$  г/см<sup>3</sup> и температурой плавления  $968,3^\circ\text{C}$ . При нагревании препарат приобретает красную окраску, при охлаждении снова становится желтым. Хорошо растворим в воде с образованием раствора ярко-желтой окраски. Не растворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире. При добавлении кислоты цвет раствора переходит в оранжевый вследствие образования дихромата калия.

**Задание:**

1. Приготовить 250 мл 0,1 М раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и установить концентрацию приготовленного раствора на основании измерения его плотности.

2. Рассчитать концентрацию приготовленного раствора, выраженную в других единицах.

#### **2.4.4.2. Приготовление растворов солей из кристаллогидратов**

Дигидрат хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 244,28$  г/моль) — бесцветное кристаллическое вещество, плотность  $3,1$  г/см<sup>3</sup>. При  $100^\circ\text{C}$  теряет кристаллизационную воду, во влажном воздухе вновь поглощает ее. Полностью обезвоживается при  $160^\circ\text{C}$ . Хорошо растворим в воде; не растворим в спирте, эфире. Сильно ядовит.

**Задание:**

1. Приготовить 200 мл 10%-ного раствора хлорида бария. Ареометром определить плотность и установить концентрацию приготовленного раствора.

2. Рассчитать концентрацию приготовленного раствора, выраженную в других единицах.

Тиосульфат натрия пентагидрат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 248,180$  г/моль) — белое кристаллическое вещество, плотность  $1,73$  г/см<sup>3</sup>. Хорошо растворим в воде, этаноле. При  $56^\circ\text{C}$  плавится в кристаллизационной воде, при  $100^\circ\text{C}$  теряет воду. Растворы тиосульфата натрия



хранят в сосудах, закрытых пробкой с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью.

**Задания:**

1. Приготовить 200 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия и установить концентрацию приготовленного раствора на основании измерения его плотности.

2. Рассчитать концентрацию приготовленного раствора, выраженную в других единицах.

## 2.5. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

### В а р и а н т 1

1. Какой объем воды следует выпарить из 50 л раствора нитрата калия с массовой долей 9% ( $\rho = 1,056$  г/мл), чтобы получить насыщенный при 20°C раствор? Растворимость  $\text{KNO}_3$  при 20°C равна 31,6 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. К подкисленному раствору KI добавили 60 мл 0,15 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Вычислите массу выделившегося йода.

3. Какой объем 8 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  требуется для превращения в сульфат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащегося в 2,5 л 18%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?

### В а р и а н т 2

1. В каком объеме воды необходимо растворить 10 г сульфата меди для получения насыщенного при 20°C раствора? Растворимость сульфата меди при 20°C составляет 20,5 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. Вычислите процентную и молярную концентрацию раствора соляной кислоты, полученного при растворении в 400 мл воды 160 л хлороводорода при 27°C и давлении 0,8 атм?

3. Какой объем 0,5 М раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  требуется для реакции с 0,03 л 0,15 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ?

### В а р и а н т 3

1. Растворимость сульфата меди при 30°C равна 24,4 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Будет ли при этой температуре 20%-ный раствор этой соли насыщенным?

2. Смешали 300 мл 0,1 н. и 200 мл 2 М растворов муравьиной кислоты. Вычислите нормальную и молярную концентрации полученного раствора и его pH ( $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$ ).



3. Растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $0^\circ\text{C}$  и  $60^\circ\text{C}$  составляет соответственно 6,75 г и 46,4 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Какова процентная концентрация насыщенных растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при этих температурах? Сколько граммов кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  выделится при охлаждении раствора от  $60$  до  $0^\circ\text{C}$ ? Какой объем  $0,1$  н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно нейтрализовать, используя  $500$  г насыщенного при  $0^\circ\text{C}$  раствора соды?

#### В а р и а н т 4

1. Сколько граммов воды и кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления такого количества насыщенного при  $30^\circ\text{C}$  раствора, который при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  выделит  $14,3$  г кристаллической соды. Растворимость безводной соли при  $0$  и  $30^\circ\text{C}$  соответственно равна  $6,75$  и  $39,7$  г  $100$  г  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. На нейтрализацию  $40$  мл щелочи израсходовано  $25$  мл  $0,5$  М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Какова молярная концентрация раствора щелочи? Каким будет pH раствора, если серную кислоту заменить соляной кислотой?

3. В каком соотношении масс необходимо взять  $\text{CuO}$  и  $0,1$  М раствор серной кислоты для получения  $0,02$  М раствора сульфата меди (II)?

#### В а р и а н т 5

1. Растворимость нитрата натрия при  $30^\circ\text{C}$  составляет  $96,1$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Какой объем воды нужно взять, чтобы растворить  $7,5$  г соли?

2. Какой объем 4%-ного раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,018$  г/мл) необходимо прибавить к  $0,5$  л  $0,02$  н. раствора  $\text{AgNO}_3$  для осаждения  $\text{Ag}$  в виде  $\text{AgCl}$ ? Выпадет ли осадок  $\text{AgCl}$ , если рассчитанный выше объем кислоты прибавить к  $0,5$  л  $0,02$  н. раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , содержащего  $0,5$  л аммиака?

3. Рассчитайте объем  $\text{SO}_2$  (н.у), который можно получить при действии  $0,5$  л  $0,85$  н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на раствор  $\text{K}_2\text{SO}_3$ .

#### В а р и а н т 5

1. Один литр должен содержать  $0,3$  моль нитрата калия,  $0,1$  моль ортофосфата натрия и  $0,1$  моль нитрата натрия. Требуется приготовить  $2,5$  л идентичного по составу раствора, располагая только твердыми навесками ортофосфата калия и нитрата натрия. Сколько молей указанных веществ следует для этого взять?

2. Какова была масса  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , если для его растворения потребовалось  $0,2$  л 30%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,18$  г/мл)? Какой объем



2,5 н. раствора КОН необходимо затратить для растворения этого количества гидроксида алюминия?

3. Какой объем раствора 10%-ного раствора HCl ( $\rho = 1,047$  г/мл) необходимо прибавить к 1 л 0,1 М раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , содержащего 1 моль аммиака, для образования осадка AgCl?

#### В а р и а н т 7

1. Выведите формулу для расчета при решении задач типа: «Какой объем А%-ной концентрированной кислоты с плотностью  $\rho$  необходимо взять для приготовления V мл В-нормального ее раствора?»

2. Какой объем воды необходимо добавить к 0,2 л раствора 5%-ного раствора HCOOH ( $\rho = 1,012$  г/мл) для получения раствора с  $\text{pH} = 2,5$ ?

3. Какую массу CdS можно растворить в 0,05 л 0,5 н. раствора  $\text{HNO}_3$ ? Какой объем NO (н.у.) выделится при этом?

#### В а р и а н т 8

1. Смешали 0,3 н., 0,1 М и 0,6 н. растворы ортофосфорной кислоты в объемном соотношении 3 : 3 : 4. Вычислите концентрацию ионов водорода в полученном растворе, принимая во внимание, что степень диссоциации кислоты по первой ступени равна 20%. Диссоциацией кислоты по остальным ступеням можно пренебречь.

2. Вычислите эффективную концентрацию ионов меди (II) и сульфат ионов в 0,01 н. растворе сульфата меди, если кажущаяся степень диссоциации соли равна 40%.

3. На нейтрализацию 10 мл раствора, содержащего в 1 литре 11,2 г щелочи, было израсходовано 20 мл 0,1 н. раствора кислоты. Вычислите эквивалентную массу щелочи.

#### В а р и а н т 9

1. На нейтрализацию 0,943 г  $\text{H}_3\text{PO}_3$  израсходовано 10 мл 2,3 н. раствора щелочи. Определить основность кислоты и составить ее структурную формулу. Почему в условиях задачи можно не учитывать природу щелочи?

2. Сколько граммов хлорида аммония следует прибавить к 1 л 0,1 М раствора аммиака, чтобы концентрация гидроксид ионов стала равна  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л? (Диссоциацию хлорида аммония в растворе считать полной). Изменением объема раствора при добавлении соли можно пренебречь.

3. Чему равны массы хлорида бария безводного и его кристаллогидрата, которые надо взять для приготовления раствора объемом



1,5 л, в котором массовая доля хлорида бария равна 8% ( $\rho = 1,072$  г/мл)? Какой объем воды потребуется в том и другом случае?

#### В а р и а н т 10

1. Как протолитическая теория объясняет процесс растворения в воде кислот и аммиака? Чем определяется роль воды в каждом из этих случаев?

2. Для перекристаллизации был взят 1 кг медного купороса, в котором массовая доля примесей составляет 2%. Какой выход чистого кристаллогидрата должен быть получен при охлаждении до  $10^\circ\text{C}$  раствора, насыщенного при  $100^\circ\text{C}$ ? Растворимость  $\text{CuSO}_4$  при указанных температурах равна 17,4 и 75,4 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

3. Чему равен объем воды, который надо прибавить к раствору массой 1 кг, чтобы уменьшить массовую долю растворенного вещества с 50 до 7,5%.

#### В а р и а н т 11

1. Какая из двух солей больше растворима и во сколько раз: сульфат кальция или бария; карбонат бария или стронция, иодид или хлорид свинца при температуре  $25^\circ\text{C}$ ?

2. Какой объем раствора с массовой долей серной кислоты 60% надо взять, чтобы приготовить раствор объемом 5 л с массовой долей 12%? Какой объем полученного раствора потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,4 моль  $\text{NaOH}$ ?

3. Какую массу оксида фосфора (V) надо взять для приготовления 300 мл 0,2 М раствора ортофосфорной кислоты? Чему равна массовая концентрация такого раствора, если  $\rho = 1,089$  г/мл?

#### В а р и а н т 12

1. Вычислите энтальпию растворения иодида цезия, исходя из того, что энтальпия гидратации ионов цезия и йода одинаковы и равны — 280,33 кДж/моль, а энергия кристаллической решетки иодида цезия равна 602,5 кДж/моль.

2. Растворимость сероводорода при нормальных условиях составляет 0,462 л на 100 г воды. Какова процентная концентрация получающегося раствора? Под каким давлением следует растворять сероводород, чтобы получить его 3%-ный водный раствор?

3. Во сколько раз следует разбавить 6 н. раствор ортофосфорной кислоты, чтобы получить 1 М раствор?





### В а р и а н т 13

1. Энтальпии растворения  $\text{MgSO}_4$ ;  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; соответственно равны — 84,85; — 55,65 и 15,9 кДж/моль. Вычислите энтальпии гидратации по следующим схемам:  $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

2. Растворимость дихромата калия при  $80^\circ\text{C}$  составляет 73,0 г, а при  $20^\circ\text{C}$  — 13,1 г на 100 г раствора. Сколько граммов соли выделится при охлаждении 30 г насыщенного раствора от  $80$  до  $20^\circ\text{C}$ ?

3. Сколько литров аммиака (н.у.), необходимо растворить в 200 мл воды для получения 10%-ного раствора аммиака?

### В а р и а н т 14

1. Как объяснить, что хлорид калия из водного раствора кристаллизуется в форме безводной соли, а хлориды бериллия, магния, хрома — в форме кристаллогидратов ( $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )?

2. Сколько граммов кристаллической соды и 10%-ного раствора карбоната натрия следует взять для приготовления 400 г 20%-ного раствора карбоната натрия?

3. Сколько молей ацетата натрия необходимо добавить к 300 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты, чтобы понизить концентрацию ионов водорода в растворе в 100 раз? (Считать, что соль диссоциирует полностью).

### В а р и а н т 15

1. Рассмотрите природу связей, возникающих между молекулами воды и частицами вещества в следующих гидратах:  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Можно ли эти вещества отнести к числу химических соединений?

2. Смешали 300 мл 0,1 н. и 200 мл 2 М растворов сернистой кислоты. Вычислите нормальную и молярную концентрации полученного раствора. Дополните условие задачи так, чтобы можно было найти концентрацию ионов водорода в полученном растворе. Произведите расчет.

3. В каких массовых отношениях надо смешать два раствора с массовой долей растворенного вещества 10 и 40%, чтобы получить 20%-ный раствор?



---

## Глава 3

### ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

---

#### 3.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВ

В практике лабораторной работы часто возникает необходимость получения тех или иных реактивов требуемой степени чистоты. Одним из наиболее часто применяемых методов очистки веществ является *перекристаллизация*, которая заключается в растворении твёрдого вещества, содержащего примеси, и его последующей кристаллизации.

Очистка солей в процессе перекристаллизации происходит потому, что раствор насыщается прежде всего основным компонентом, а в отношении примесей, концентрация которых во много раз меньше, раствор остается ненасыщенным во всем интервале изменения температур. Поэтому при перекристаллизации солей примеси большей частью остаются в маточном растворе. Наряду с кристаллизацией в системе протекают и другие процессы, снижающие эффективность очистки. Так, ионы или молекулы примесей вместе с раствором могут быть механически захвачены образующимися кристаллами основного вещества (окклюзия, инклюзия). Неизбежна также адсорбция ионов на поверхности кристаллов, роль которой в захвате примесей снижается при образовании крупных кристаллов, имеющих небольшую удельную поверхность. Особенно трудно осуществляется очистка, если примесь и основное вещество образуют твердые растворы (являются изоморфными). Явление *изоморфизма* имеет место тогда, когда ионы основной соли и ионы примеси отличаются по размерам не более чем на 10–15%, и эти вещества имеют одинаковую кристаллическую решетку. В случае изоморфизма примесь, несмотря на то что образует ненасыщенный раствор, сокристаллизуется с основным веществом.

Совокупность процессов адсорбции, образования твердых растворов и захвата ионов характеризуется общим термином «соосаждение». Хотя на очистку вещества кристаллизацией соосаждение влияет отрицательно, оно используется в качестве весьма эффективного способа удаления малых количеств примесей (например, соосаждение с  $Al(OH)_3$ ).

В зависимости от природы очищаемого веществ, характера загрязнения и доступных растворителей могут быть выбраны различные методы кристаллизации. Чаще всего используется **перекристаллизация охлаждением**, основанная на том, что растворимость большинства веществ увеличивается с ростом температуры. Это объясняется тем, что энтальпия растворения ( $\Delta H_{\text{раств}}$ ) для большинства кристаллических веществ имеет положительное значение ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ). Например, растворимость при  $0^\circ\text{C}$  Ва  $(\text{NO}_3)_2$  составляет 4,99 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ , а при  $80^\circ\text{C}$  возрастает до 26,6 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ; растворимость  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с ростом температуры увеличивается от 4,7 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  до 100 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  при  $100^\circ\text{C}$ . Данные о растворимости солей при различных температурах содержатся в ряде справочников.

Однако растворимость некоторых веществ мало зависит от температуры: например, растворимость  $\text{NaCl}$  при  $0^\circ\text{C}$  равна 36,7 г/100 г воды, а при  $100^\circ\text{C}$  — 39,4 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . В таких случаях применяют **перекристаллизацию антирастворителем**. Этот метод применим, если очищаемое вещество хорошо растворяется в данном растворителе при комнатной температуре. Можно добавлять антирастворитель в раствор очищаемого вещества или наоборот (обратное добавление).

Для повышения степени очистки часто не ограничиваются только перекристаллизацией раствора, а с помощью различных методов удаляют примеси из раствора перед кристаллизацией вещества.

При проведении перекристаллизации необходимо осуществить следующие операции:

- 1) выполнить расчеты;
- 2) очистить раствор вещества;
- 3) провести кристаллизацию вещества из раствора.

### 3.2. РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

В лабораторной практике обычно ставится задача перекристаллизовать определенную массу соли и получить перекристаллизованный продукт с заданным выходом ( $\omega$ , в % или в долях единицы). Для выполнения этой задачи нужно рассчитать, какое количество воды необходимо для растворения соли и до какой массы нужно упарить получившийся раствор, чтобы достичь требуемого выхода перекристаллизованного продукта. Иногда в условии задачи выход не задает-



ся, и тогда его рассчитывают, исходя из количества воды, которое берется для растворения соли.

**Пример 1.** Рассчитать, какое количество воды необходимо для перекристаллизации 25 г  $\text{NaBrO}_3$ .

Из справочника находим растворимость этой соли при  $t = 20^\circ\text{C}$   $S_{20} = 36,4$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  и при  $t = 80^\circ\text{C}$   $S_{80} = 75,7$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Эти данные показывают, что растворимость растет с повышением температуры. Следовательно, сначала нужно рассчитать, сколько воды требуется для растворения при  $80^\circ\text{C}$ .

Поскольку для растворения 75,7 г  $\text{NaBrO}_3$  требуется 100 г воды, то для растворения заданных 25 г  $\text{NaBrO}_3$  (обозначим  $m_{(\text{соли } 80)}$ ) требуется  $x$  г воды.

$$x = m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{25 \cdot 100}{75,7} = 33 \text{ (г)}$$

Таким образом, для растворения 25 г  $\text{NaBrO}_3$  при  $80^\circ\text{C}$  необходимо 33 г воды.

При охлаждении часть соли выкристаллизуется. Ее масса равна разности между исходной массой соли и массой соли, остающейся в растворе при более низкой температуре. Обозначим массу выкристаллизовавшейся соли  $m_{(\text{выкр})}$ . Для нахождения  $m_{(\text{выкр})}$  рассчитаем, какая масса соли будет растворена в отмеренной массе воды при  $20^\circ\text{C}$  (обозначим  $m_{(\text{соли } 20)}$ ):

Поскольку 36,4 г  $\text{NaBrO}_3$  растворяются в 100 г воды, то  $x$  г  $\text{NaBrO}_3$  (то есть  $m_{(\text{соли } 20)}$ ) растворится 33 г воды.

$$x = m_{(\text{соли } 20)} = \frac{33 \cdot 36,4}{100} = 12 \text{ (г)}$$

То есть при охлаждении раствора до  $20^\circ\text{C}$  масса растворенной соли будет равна 12 г. Масса выкристаллизовавшейся соли  $m_{(\text{выкр})}$  равна:

$$m_{(\text{выкр})} = m_{(\text{соли } 80)} - m_{(\text{соли } 20)} = 25 - 12 = 13 \text{ г.}$$

Выход соли при перекристаллизации составит

$$\omega = \frac{m_{(\text{в ы к р})}}{m_{(\text{соли } 80)}} = \frac{13}{25} = 0,52 \text{ или } 52\%.$$

**Пример 2.** Рассчитать, какое количество воды необходимо для перекристаллизации 30 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  с выходом перекристаллизованной соли 80%.

Данные по растворимости ацетата натрия:

$t = 20^\circ\text{C}$  —  $S_{20} = 46,5$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ,

$t = 80^\circ\text{C}$  —  $S_{80} = 153$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Как и в первом примере, рассчитаем массу воды, необходимую для растворения соли при  $80^\circ\text{C}$ :

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{30 \cdot 100}{153} = 19,6 \text{ (г)}.$$

При  $20^\circ\text{C}$  выход соли в кристаллическую фазу должен составить 80%, 20% остаются в маточном растворе. Для их растворения потребуется  $m(\text{H}_2\text{O})_2$  г воды:

$$m(\text{H}_2\text{O})_2 = \frac{\omega \cdot m_{(\text{с о л и})} \cdot 100}{S_{20}} = \frac{0,2 \cdot 30 \cdot 100}{46,5} = 12,9 \text{ г.}$$



Для того чтобы при 20°C 80% от исходного количества соли выделилось в кристаллическом виде, количество воды должно составлять около 13 г, остальная вода должна быть удалена выпариванием.

Многие соли, например,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и др., кристаллизуются в виде кристаллогидратов. В связи с тем, что данные по растворимости относятся к безводным солям, при расчете необходимо учитывать воду, входящую в состав кристаллогидратов. Вследствие этого расчеты усложняются.

**Пример 3.** Рассчитать количество воды, необходимое для кристаллизации 200 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а также, выход перекристаллизации.

Данные по растворимости:

$t = 20^\circ\text{C}$  —  $S_{20} = 20.5$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ,

$t = 100^\circ\text{C}$  —  $S_{100} = 77.0$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Пренебрегая примесями, найдем массу воды и безводной соли, которые содержатся в 200 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Поскольку  $n(\text{CuSO}_4) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ , то  $\frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}$ .

Следовательно,  $m(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{200 \cdot 160}{250} = 128$  г,

а масса кристаллизационной воды ( $m(\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}})$ ) составляет оставшиеся 72 г. Найдем массу воды, необходимую для растворения 128 г  $\text{CuSO}_4$  при 100°C:

$m(\text{H}_2\text{O}) = 128 \cdot 100 / 77 = 166$  г.

С учетом 72 г кристаллизационной воды, содержащейся в кристаллогидрате, для растворения 200 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  необходимо  $(166 - 72) = 94$  г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Вычислим массу кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , которая выпадает в осадок при охлаждении раствора до 20°C. Обозначим количество вещества кристаллогидрата ( $n_{\text{крист. вып.}}$ ), выпавшего в виде кристаллов через  $X$ .

Следовательно, масса  $\text{CuSO}_4$ , оказавшемся в выпавшем кристаллогидрате, будет равна:

$m(\text{CuSO}_4_{\text{вып.}}) = m(\text{CuSO}_4_{\text{исх.}}) - M(\text{CuSO}_4) \cdot (n_{\text{крист. вып.}}) = (128 - 160X)$ ,

а масса  $\text{H}_2\text{O}$ , оказавшейся в выпавшем кристаллогидрате, составит:

$m(\text{H}_2\text{O}_{\text{вып.}}) = m(\text{H}_2\text{O}_{\text{исх.}}) - 5 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \cdot (n_{\text{крист. вып.}}) = (166 - 5 \cdot 18 \cdot X)$

Тогда, поскольку при 20°C: 20,5 г  $\text{CuSO}_4$  растворяются в 100 г воды, то  $(128 - 160X)$  г  $\text{CuSO}_4$  будут растворяться в  $(166 - 5 \cdot 18 \cdot X)$  г воды.

Составим уравнение:  $20,5 \cdot (166 - 5 \cdot 18 \cdot X) = 100 \cdot (128 - 160X)$ .

Решая его, получаем, что  $X = (n_{\text{крист. вып.}}) = 0,6639$ .

$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{вып.}}) = (n_{\text{крист. вып.}}) \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,6639 \cdot 250 = 166$  г,

а выход от исходного количества составит 83%.



### 3.3. ПРОВЕДЕНИЕ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Для проведения перекристаллизации навеску соли растворяют в горячей воде. Количество воды необходимо взять примерно на 1/5 часть больше рассчитанного. Это делается для того, чтобы было удобно работать с раствором, иначе из него при малейшем охлаждении будет выпадать кристаллическое вещество. При растворении гидролизующихся солей для исключения образования нерастворимых продуктов гидролиза к системе следует добавить по каплям концентрированную кислоту до исчезновения муты. Во всех случаях полученные растворы необходимо профильтровать через бумажный или стеклянный фильтр в зависимости от свойств раствора. После фильтрования избыток воды удаляется путем выпаривания. Выпаривание лучше всего проводить в фарфоровых чашках на водяной бане. Кристаллы соли обычно начинают появляться в процессе выпаривания. Для дальнейшей кристаллизации чашку следует снять с водяной бани, накрыть крышкой для исключения загрязнения и оставить охлаждаться. При медленном охлаждении образуются крупные кристаллы, с которыми удобно работать, от них легче отделяется маточный раствор при фильтровании. Отделение кристаллов от маточного раствора наиболее эффективно происходит при фильтровании при пониженном давлении (с водоструйным насосом). Остатки маточного раствора можно удалить промыванием осадка на фильтре небольшим количеством охлажденной воды или промывной жидкости, состав которой определяется исходя из свойств соли.

В тех случаях, когда выпаривание нежелательно, осаждение твердой фазы производят путем добавления третьего компонента — антирастворителя. Таким компонентом может служить органический растворитель, хорошо смешивающийся с водой (например, метиловый и этиловый спирты, ацетон и др.).

В растворах хлоридов некоторых металлов понижение их растворимости происходит при насыщении раствора хлористым водородом. Например,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — хорошо растворимая соль, подвергается гидролизу в водном растворе. Однако, если концентрированный водный раствор  $\text{AlCl}_3$  насытить газообразным  $\text{HCl}$ , растворимость  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  существенно понизится, и большая его часть выделится в твердую фазу; вместе с тем будет понижен гидролиз соли, что предотвратит выпадение в твердую фазу основных солей.

Другим примером может служить перекристаллизация хлорида натрия, растворимость которого, как указывалось выше, мало зависит





от нагревания. Однако в тройной системе  $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$  (табл. 5) растворимость хлорида натрия значительно понижена по сравнению с его растворимостью в двухкомпонентной системе  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ . Как показывают данные, приведенные в табл. 3.1, уже при концентрации  $\text{HCl}$  около 20% растворимость  $\text{NaCl}$  понижается почти в 10 раз. Пользуясь этим, перекристаллизацию  $\text{NaCl}$  можно провести следующим образом. Приготовить насыщенный раствор  $\text{NaCl}$  при комнатной температуре (для ускорения растворения можно взять горячую воду), отфильтровать его от механических примесей, насытить газообразным  $\text{HCl}$  или прибавить к нему концентрированный раствор соляной кислоты и отфильтровать выпавший осадок  $\text{NaCl}$ . Примесь  $\text{HCl}$  удаляется высушиванием соли, а маточный раствор, содержащий большое количество  $\text{HCl}$ , можно использовать в аппаратах Киппа для получения водорода или диоксида углерода.

Таблица 5

**Растворимость хлорида натрия  
в системе  $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$  при 25°C**

<i>Концентрация в насыщенном растворе, %</i>		<i>Концентрация в насыщенном растворе, %</i>	
$\text{HCl}$	$\text{NaCl}$	$\text{HCl}$	$\text{NaCl}$
0	26,5	19,75	2,9
2,73	22,3	24,45	1,1
8,48	14,0	28,48	0,52
14,32	7,2	32,06	0,32

При перекристаллизации кристаллогидратов нужно помнить о том, что содержание в них воды меняется в зависимости от температуры кристаллизации. Известно, что переход от более устойчивого высшего гидрата к низшему является эндотермическим процессом. Поэтому повышение температуры благоприятствует выпадению кристаллогидратов с меньшим числом молекул воды. С этим явлением в практикуме по неорганическому синтезу можно встретиться при получении сульфата железа (II). При растворении железа в разбавленной серной кислоте и кристаллизации сульфата железа (II) при комнатной температуре в кристаллическую фазу выпадает  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  бледно-голубого цвета. При выпаривании раствора при высоких температурах цвет осадка становится белым. Это связано с тем, что при 56,8°C



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  отщепляет три молекулы воды, а при  $64^\circ\text{C}$  он переходит в  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Хлорид кальция при кристаллизации из водных растворов при температуре ниже  $29,8^\circ\text{C}$  выделяется в твердую фазу в виде  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а выше этой температуры — в виде  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; при температуре выше  $45^\circ\text{C}$  твердая фаза состоит из  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому для получения кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кристаллизацию следует вести в интервале температур между  $29,8$  и  $45^\circ\text{C}$ .

Высушивание перекристаллизованных солей можно осуществлять различными путями. Выбор способа высушивания определяется в первую очередь свойствами веществ. Соли, не образующие кристаллогидратов, можно высушивать на воздухе, прикрыв от попадания пыли листом бумаги. Для ускорения сушки ее проводят при повышенной температуре ( $100\text{--}105^\circ\text{C}$ ), причем повышение температуры в термостате производится постепенно. Вещества, разлагающиеся при высокой температуре, можно сушить в вакуум-сушильных шкафах при более низкой температуре. Нельзя, например, сушить при высокой температуре соли, подвергающиеся гидролизу. Неустойчивые к нагреванию и гигроскопичные вещества высушивают в эксикаторе, при этом эксикатор заполняется веществами, хорошо поглощающими влагу. В таблице 6 приведены свойства некоторых осушителей, применяемых в эксикаторах.

Таблица 6

**Равновесное содержание воды над различными осушителями**

<i>Осушитель</i>	<i>Остаточная влажность газа, мг/л</i>	<i>Осушитель</i>	<i>Остаточная влажность газа, мг/л</i>
$\text{CaCl}_2$	0,34	$\text{H}_2\text{SO}_4 (\approx 100\%)$	0,003
$\text{H}_2\text{SO}_4 (95\%)$	0,3	$\text{Mg} (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,002
$\text{CaO}$	0,20	$\text{KOH}$	0,002
$\text{NaOH}$	0,15	$\text{Mg} (\text{ClO}_4)_2$	0,0005
$\text{MgO}$	0,008	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,00001

Ввиду того, что давление паров воды над некоторыми кристаллогидратами велико, длительное выдерживание их в эксикаторах с такими осушителями, как  $\text{H}_2\text{SO}_4 (\approx 100\%)$ ,  $\text{KOH}$  и др., может привести к потере части кристаллизационной воды и разрушению кристаллов. Поэтому лучше высушивать кристаллогидраты в эксикаторах с хлористым кальцием.



### 3.4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

1. Провести перекристаллизацию 50 г  $\text{KCl}$  с выходом 70%.
2. Провести перекристаллизацию 64 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с выходом 80%.
3. Провести перекристаллизацию 27 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с использованием для высаливания этилового спирта.
4. Провести перекристаллизацию 30 г  $\text{NaCl}$  с выходом 80% двумя способами:
  - а) упариванием раствора  $\text{NaCl}$ ;
  - б) добавлением  $\text{HCl}$  (для расчета использовать данные табл. 5).
5. Провести перекристаллизацию 38 г  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
6. Провести перекристаллизацию 50 г буры с получением  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
7. Провести перекристаллизацию 30 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.5. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

#### В а р и а н т 1

1. Опишите методику проведения перекристаллизации веществ из растворов. Почему при перекристаллизации уменьшается количество примесей?
2. Осушители, используемые для наполнения эксикаторов. Виды и характеристики осушителей.
3. Рассчитайте количество воды, необходимое для перекристаллизации 25 г бромата натрия, используя справочные данные о его растворимости при  $20^\circ\text{C}$  и  $80^\circ\text{C}$ .

#### В а р и а н т 2

1. Опишите механизмы захвата примесей твердой фазой при кристаллизации из раствора.
2. Растворимость соли при  $80^\circ\text{C}$  равна 64,7, а при  $17^\circ\text{C}$  — 13,8 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Какие массы воды и соли необходимо взять для получения 1 кг соли, если перекристаллизация производится из насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора, охлаждаемого до  $17^\circ\text{C}$ ?
3. Рассчитайте количество воды, необходимое для перекристаллизации 100 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Каков выход перекристаллизованной соли, если насыщенный раствор приготовлен при  $100^\circ\text{C}$ , а кристаллизация завершится при  $20^\circ\text{C}$ ?



### В а р и а н т 3

1. Методы очистки растворов перед перекристаллизацией.
2. Пользуясь данными о растворимости нитрата свинца (II), определите его растворимость при 37°C.

Температура, °C	10	20	30	50	60	70
Растворимость	44,5	52,2	60,8	78,6	88,0	97,6

3. Опишите методику проведения перекристаллизации  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с выходом 70%.

### В а р и а н т 4

1. Пользуясь табличными данными, постройте кривую растворимости сульфата натрия. С чем связан её аномальный характер?
2. Из 77 г насыщенного при 20°C раствора  $\text{ZnSO}_4$  осторожно удалили воду. При этом образовалось 48 г кристаллического вещества. Если из такой же порции раствора удалить воду при нагревании, то образуется 29,94 г твёрдого вещества. Установите состав получившихся твёрдых веществ.
3. Рассчитайте количество воды, необходимое для перекристаллизации 45 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с выходом 70%.

### В а р и а н т 5

1. Опишите методику перекристаллизации гидролизующихся солей. Приведите примеры.
2. Найдите массы кристаллогидрата и воды, которые необходимо взять для приготовления 1 кг 20% раствора соли, если известно, что в 239,5 г этого кристаллогидрата содержится на 79,5 г соли больше, чем воды.
3. Рассчитайте количество воды, необходимое для перекристаллизации 20 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### В а р и а н т 6

1. Способы высушивания веществ.
2. Из 500 г 40 %-ного раствора  $\text{FeSO}_4$  при охлаждении выпало 100 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Найдите массовую долю соли в полученном растворе.
3. Рассчитайте количество воды, необходимое для перекристаллизации 70 г  $\text{KClO}_3$ .



### В а р и а н т 7

1. Осушители, используемые для наполнения эксикаторов. Виды и характеристики осушителей.
2. Рассчитайте количество воды, необходимое для перекристаллизации 64 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с выходом 50%.
3. Опишите различные методики, применяемые для перекристаллизации солей, растворимость которых незначительно изменяется с температурой.

### В а р и а н т 8

1. Пользуясь табличными данными, постройте кривую растворимости сульфата кальция. С чем связан её аномальный характер?
2. Определите растворимость вещества и процентную концентрацию раствора, если 40 мл насыщенного раствора весят 42,34 г и содержат 7,28 г растворённого вещества.
3. К 100 г насыщенного при 25°C  $\text{NaCl}$  добавили 50 мл 35%-ной соляной кислоты. Пользуясь данными из табл. 5, определите массу соли, которая выпадет в осадок, и рассчитайте выход перекристаллизации.

### В а р и а н т 9

1. По данным растворимости сульфата натрия постройте кривую растворимости. С чем связан её аномальный характер?
2. Сколько граммов медного купороса и воды нужно взять для приготовления 500 г раствора сульфата меди (II), насыщенного при 50°C, если растворимость  $\text{CuSO}_4$  при данной температуре составляет 33,3 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ?
3. Сколько воды нужно взять для перекристаллизации 10 г  $\text{AgNO}_3$ , если насыщение раствора происходит при 80°C, а кристаллизация — при 20°C? Рассчитайте выход перекристаллизации. Каким образом можно улучшить очистку нитрата серебра, если известно, что в результате хранения на свету часть ионов серебра  $\text{Ag}^+$  перешла в металлическую форму?

### В а р и а н т 10

1. Можно ли перекристаллизацией выделить чистое вещество из смеси, если примеси содержится больше, чем целевого вещества? Каким образом следует проводить разделение смеси в данном случае?



Ответ поясните на примере выделения хлората калия из смеси, содержащей  $KCl$  и  $KClO_3$  в массовом соотношении 4 : 1.

2. Получение кристаллогидратов с различным содержанием кристаллизационной воды.

3. Осторожным выпариванием 2 л 0,1 М раствора сульфата железа (II) было получено 55,6 г кристаллогидрата. Определите молекулярную формулу кристаллогидрата.

#### В а р и а н т 11

1. 200 г насыщенного при  $80^\circ C$  раствора  $Na_2S_2O_3$  охладили до  $20^\circ C$ . Определите массу  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , выпавшего в осадок, а также, массовую долю соли в оставшемся растворе.

2. Типы фильтров, применяемые для отделения осадков. Способы фильтрования и методика его проведения.

3. При перекристаллизации соли, растворимость которой при  $100^\circ C$  равна 48,6, а при  $20^\circ C$  — 16,4 г/100 г  $H_2O$ , было получено при охлаждении в указанном интервале температур 500 г перекристаллизованного вещества. Сколько было взято воды и соли для перекристаллизации?

#### В а р и а н т 12

1. Применение соосаждения для очистки воды.

2. Определите растворимость, процентную и молярную концентрацию, если 20 мл насыщенного раствора сульфата аммония весят 20,94 г и содержат 3,24 г  $(NH_4)_2SO_4$ .

3. Из 300 г насыщенного при  $40^\circ C$  раствора  $ZnCl_2$  при охлаждении до  $0^\circ C$  выпало 254 г кристаллогидрата, а массовая доля соли в растворе снизилась до 73,1%. Найдите формулу кристаллогидрата, если растворимость  $ZnCl_2$  при  $40^\circ C$  составляет 452,5 г /100 г  $H_2O$ .

#### В а р и а н т 13

1. Посуда для выпаривания растворов. В каких случаях для выпаривания употребляются стаканы и фарфоровые чашки? Методика проведения выпаривания.

2. 150 г насыщенного при  $20^\circ C$  раствора  $CaSO_4$  нагрели до  $80^\circ C$ . Определите, какая масса безводного осадка при этом образуется.

3. 100 г насыщенного при  $80^\circ C$  раствора  $Na_2SO_4$  охладили до  $20^\circ C$ . При этом выпало 59,56 г кристаллического осадка, а массовая доля  $Na_2SO_4$  в растворе составила 15,9%. Установите состав осадка.





#### В а р и а н т 14

1. Как уменьшить захват примесей кристаллической фазой при перекристаллизации?
2. Соль, молярная масса которой составляет 168 г/моль, при 18°C образует насыщенный 3,4 М раствор. Какова растворимость вещества при указанной температуре и процентная концентрация раствора, если его плотность составляет 1,22 г/см<sup>3</sup>?
3. В 150 г насыщенного при 25°C NaCl растворили 40 л хлороводорода (1 атм., 25°C). Пользуясь данными из табл. 5, определите массу соли, которая выпадет в осадок, и рассчитайте выход перекристаллизации.

#### В а р и а н т 15

1. Способы и методика выпаривания растворов. В каких случаях применяются водяные бани?
2. При охлаждении насыщенного при 100°C раствора до 14°C раствора выкристаллизовалось 112 г соли. Сколько было взято воды и соли для перекристаллизации, если растворимость соли при 100°C равна 52,7, при 14°C — 7,9 г /100 г H<sub>2</sub>O?
3. Из 12,86 г насыщенного при 15°C раствора хлорида бария путём выпаривания получили 4,11 г BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Найдите растворимость BaCl<sub>2</sub> при 15°C.



---

## Глава 4

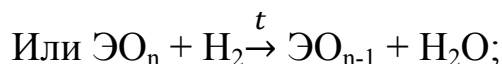
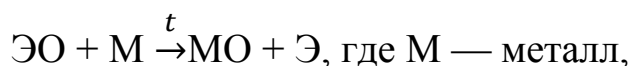
### ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

---

#### 4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА

*Термические методы синтеза* охватывают ряд реакций получения химических соединений и простых веществ, протекающих при температуре, более высокой, чем комнатная (15–30°C). Эти реакции можно классифицировать следующим образом:

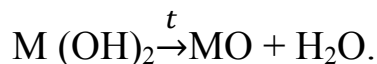
- реакции получения простых веществ путем восстановления элемента (Э) из его оксида:



- реакции внутримолекулярного окисления-восстановления:



- реакции разложения, протекающие без изменения степени окисления:



Как известно из курса термодинамики, обязательным условием протекания реакции является уменьшение свободной энергии Гиббса системы, то есть  $\Delta G < 0$  или  $\Delta H - T\Delta S < 0$ . Для строгой оценки возможности протекания реакции следует рассчитать константу равновесия  $K$ , используя следующее уравнение:

$$\lg K = -\Delta G^0/2,3RT$$

$$\text{или } \lg K = (-\Delta H^0/2,3RT) + (\Delta S^0/2,3RT).$$

Если известна константа равновесия  $K_1$  при температуре  $T_1$ , то константу равновесия  $K_2$  при температуре  $T_2$  можно рассчитать по уравнению изобары реакции:

$$\lg K_2 = \lg K_1 + \Delta H^0 (T_2 - T_1) / 2,3RT_2T_1.$$

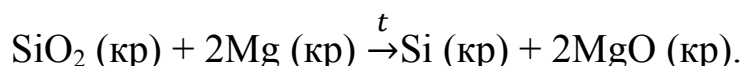
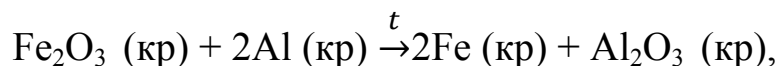
**Металлотермия** — это пирометаллургическое получение тугоплавких металлов на основе экзотермических реакций, протекающих между металлами-восстановителями и соединениями металлов (обычно оксидами). Эти реакции сопровождаются выделением такого значительного количества тепла, что в системе достигаются очень высокие (2200–2500°C) температуры, при которых восстановленные металлы образуют расплавленную фазу, а окисленный металл-восстановитель почти полностью переходит в шлак. Вследствие выделения большого количества тепла металлотермические процессы протекают самопроизвольно, без использования внешних источников энергии. На этом основании металлотермический метод часто относят к выпечным методам.

Металлотермические процессы, в которых в качестве восстановителя используется алюминий, называется **алюминотермическими**.

Первые систематические исследования металлотермических процессов были проведены в 60-х годах прошлого века академиком Н. Н. Бекетовым, который изучал закономерности вытеснения одних металлов из оксидов другими. Применяя в качестве металла-восстановителя алюминий, он получил из оксидов металлический барий, калий, рубидий, цезий. Сам алюминий был получен Н. Н. Бекетовым путем восстановления криолита магнием.

## 4.2. ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В качестве исходных веществ для получения тугоплавких металлов металлотермическим методом применяются оксиды. Рассмотрим примеры реакций восстановления оксидов активными металлами:



Основным условием самопроизвольного протекания этих реакций является уменьшение изобарно-изотермического потенциала системы ( $\Delta G < 0$ ), значение которого можно рассчитать по закону Гесса:



$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \Delta G^0_f(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta G^0_f(\text{Fe}_2\text{O}_3),$$

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \Delta G^0_f(\text{MgO}) - \Delta G^0_f(\text{SiO}_2),$$

где  $\Delta G^0_f$  — стандартные изобарно-изотермические потенциалы образования соответствующих оксидов.

В соответствии с законом Гесса, отрицательное значение изменения изобарно-изотермического потенциала реакции восстановления оксида металлом имеет место в том случае, если изобарно-изотермический потенциал образования оксида металла-восстановителя будет больше по абсолютной величине изобарно-изотермического потенциала восстанавливаемого оксида. Иными словами, металлотермический процесс возможен только тогда, когда вместо восстанавливаемого оксида образуется более устойчивый оксид.

Наиболее термодинамически устойчивые оксиды образуют кальций, магний, алюминий и кремний. Из этого следует, что кальций может восстанавливать практически все оксиды. Термодинамическая устойчивость всех оксидов, за исключением CO, с ростом температуры уменьшается. Поэтому углерод при высоких температурах также может восстанавливать большинство оксидов. Кальций, магний, алюминий, кремний и углерод в большинстве случаев и применяются для восстановления оксидов. Приближенное значение изменения изобарно-изотермического потенциала реакций восстановления оксидов при различных температурах можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{реакции}} - T\Delta S_{\text{реакции}}.$$

Приближенный характер расчета обусловлен тем, что величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в этом уравнении предполагают постоянными и равными  $\Delta H^0_{298}$  и  $\Delta S^0_{298}$  соответственно и рассчитывают по закону Гесса, используя справочные величины  $\Delta H^0_{298}$  и  $S^0_{298}$  исходных веществ и продуктов реакции. Одной из особенностей рассматриваемых систем является большая разница между температурами плавления металлов-восстановителей, восстанавливаемых и образующихся в системе оксидов (табл. 7). В связи с этим процессы восстановления оксидов металлами условно можно разделить на две стадии: низкотемпературную и высокотемпературную. В первой стадии расплавленный металл-восстановитель взаимодействует с кристаллическими оксидами. Низкотемпературная стадия характеризуется небольшими скоростями реакций. Более существенную роль играет высокотемпературная стадия, когда взаимодействие осуществляется в системах, в которых металлы и оксиды находятся в расплавленном состоянии.



**Температуры плавления реагентов и продуктов  
металлотермических реакций**

<i>Вещество</i>	<i>t<sub>пл.</sub>, °C</i>	<i>Оксид</i>	<i>t<sub>пл.</sub>, °C</i>
Al	660	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050
Mg	650	MgO	2640
Ca	850	CaO	2590
Fe	1536	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1580
Cr	1875	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2400
Ni	1455	NiO	1450
Si	1423	SiO <sub>2</sub>	1710

В течение реакции получаемый металл образуется в мелкодисперсном состоянии в значительном объеме расплавленных оксидов. Для практических целей важно, чтобы при остывании расплава произошло полное разделение металлической и оксидной (шлаковой) фаз. Это условие существенно ограничивает число металлотермических систем, в которых самопроизвольно осуществляются процессы восстановления оксидов. При проведении внепечного процесса смесь реагентов (шихта) помещается в реакторы или тигли, а металлотермическая реакция начинается тогда, когда в какой-либо точке достигается температура, достаточная для ее начала. Высокая температура в начале реакции достигается с помощью запальных или зажигательных смесей; в промышленности инициирование реакции чаще всего осуществляется при помощи электрической спирали. Если количество теплоты, выделяющейся вблизи точки поджига, достаточно для покрытия тепловых потерь и нагрева шихты до температуры, необходимой для начала реакции, процесс будет осуществляться самопроизвольно. При проведении металлотермического процесса необходимо обеспечить не только самопроизвольное распространение восстановительных реакций по объему шихты, но и достаточно полное разделение металлической и шлаковой фаз. Поэтому основным условием осуществления такой плавки без подвода тепла извне является равенство или превышение теплового эффекта процесса восстановления над суммой количества теплоты, необходимой для расплавления всех компонентов системы, и количества теплоты, необходимой для компенсации тепловых потерь в период от начала плавки до окончания процесса формирования слитка металла.



В начале XX века русский ученый С. Ф. Жемчужный установил эмпирическое правило, согласно которому алюмотермический процесс возможен лишь в том случае, когда количество тепла, выделяющееся во время реакции, превышает 2,3 кДж на 1 г шихты. Эту величину называют **удельным тепловым эффектом**. Позднее было установлено, что для устойчивого протекания металлотермического процесса удельный тепловой эффект должен быть выше 2,7 кДж/г шихты. Значения удельных тепловых эффектов для некоторых систем приведены в таблице 8.

Таблица 8

**Удельные тепловые эффекты  
некоторых металлотермических процессов**

<i>Реакция</i>	<i>Удельный тепловой эффект, кДж/г шихты</i>
$3\text{MnO} + 2\text{Al} = 3\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$	–1,94
$\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$	–2,33
$3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	–2,45
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	–2,64
$3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	–2,8
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$	–3,37
$3\text{MnO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Mn} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	–4,84
$3\text{FeO} + 2\text{Al} = 3\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	–3,26
$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	–3,67
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	–4,01
$\text{CrO}_3 + 2\text{Al} = \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	–7,10

Из приведенных в таблице 8 примеров видно, что процессы восстановления  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  алюминием не могут проводиться без подвода тепла к системе. С другой стороны, при восстановлении  $\text{MnO}_2$  и  $\text{CrO}_3$  выделяется очень большое количество тепла, реакция протекает очень быстро и неконтролируемо, при этом некоторые вещества в системе вскипают. Это приводит к разбрызгиванию и потере продукта реакции. Поэтому такие оксиды непригодны для получения металлов.

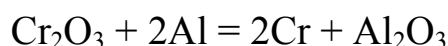
В случае реакций, тепловой эффект которых недостаточен для проведения внепечного процесса, применяют предварительный нагрев шихты в печах или используют в качестве источника тепла побочные реакции с высокими экзотермическими тепловыми эффектами. Для каждого процесса побочная реакция выбирается, исходя из



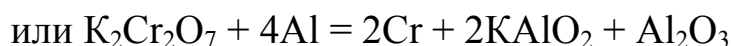
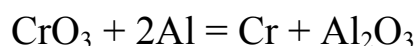


требования минимального ухудшения чистоты получаемого металла. Например, при выплавке ферросплавов в качестве экзотермических реакций целесообразно использовать реакции восстановления оксидов железа  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При получении марганца из оксида марганца (II) (см. табл. 8) тепла недостаточно. Недостающее количество теплоты в этом случае можно получить при восстановлении, например,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

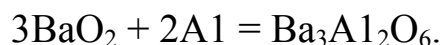
В качестве побочных реакций с большим экзотермическим тепловым эффектом при алюминотермическом получении хрома по реакции



используются реакции восстановления  $\text{CrO}_3$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



Не загрязняют получаемый металл и пероксиды, так как при их восстановлении образуются оксиды, алюминаты, которые переходят в шлак, например,



Энтальпии некоторых реакций, используемых для дополнительного разогревания реагентов, приведены в таблице 9. Реакции, приведенные в таблице, используются и для инициирования металлотермических процессов. Дополнительными источниками теплоты в алюминотермических и кремнийтермических процессах служат реакции образования алюминатов и силикатов, образование интерметаллических соединений в ферросплавах и другие реакции.

Таблица 9

**Энтальпии экзотермических побочных реакций,  
использующихся для разогрева реагентов  
металлотермических процессов**

Реакция	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль
$3\text{BaO}_2 + 2\text{Al} = \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-836,8
$3\text{CaO} + 2\text{Al} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-802,6
$\text{KClO}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KCl}$	-777,5
$3\text{KClO}_4 + 8\text{Al} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KCl}$	-777,5
$6\text{NaNO}_3 + 10\text{Al} = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{O} + 3\text{N}_2$	-622,8
$6\text{KNO}_3 + 10\text{Al} = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{O} + 3\text{N}_2$	-589,4



Характерной особенностью металлотермических реакций является относительно небольшое изменение энтропии, обусловленное тем, что исходные вещества и продукты реакции находятся в конденсированных фазах (расплавы металлов и оксидов). Вследствие этого энтропийный член в выражении для расчета  $\lg K$  имеет сколько-нибудь заметное влияние только при высоких температурах.

Вплоть до температур порядка 2500 К значения констант равновесия большинства металлотермических процессов находятся в интервале от  $1 \cdot 10^7$  до  $1 \cdot 10^{23}$ . Такие большие значения констант показывают, что равновесие металлотермических реакций смещено в сторону образования продуктов. Так как в металлотермических процессах газообразные вещества не участвуют, изменение давления практически не влияет на их равновесие. Однако в ряде случаев его влияние может быть существенным. Например, оксид кальция при атмосферном давлении не восстанавливается алюминием, так как для этой реакции  $\Delta G > 0$ , но в вакууме подобная реакция протекает достаточно полно. Это связано с тем, что образующийся кальций испаряется и удаляется из системы, поэтому равновесие смещается в сторону его образования.

Благоприятные термодинамические условия создаются при получении ферросплавов. Это связано, во-первых, с тем, что оксиды железа восстанавливаются значительно легче многих других оксидов. Во-вторых, растворяя восстановленные металлы, железо понижает их активность и способствует тем самым смещению равновесия вправо. В-третьих, железо, как правило, понижает температуру плавления металлической фазы и обеспечивает более полное разделение металла и шлака.

Важную роль в протекании металлотермических процессов играют добавки оксидов и некоторых галогенидов металлов. Из оксидов наиболее часто в металлотермические системы вводят  $MgO$  и  $CaO$ . Их основное назначение состоит в связывании образующегося оксида алюминия и оксидов других элементов в различные формы алюминатов, силикатов и других соединений, которые на производстве именуют шлаками. Сами оксиды  $MgO$  и  $CaO$  называют **флюсовыми добавками**. Введение оксидов магния и кальция снижает температуру перехода системы в расплавленное состояние. Если, например, температура плавления  $Al_2O_3$  равна  $2050^\circ C$ , то при введении флюсовых добавок температура плавления понижается до  $1900^\circ C$ . Роль флюса могут выполнять и введенные в избытке восстанавливаемые оксиды, за исключением  $Cr_2O_3$ , который повышает температуру плавления. Снижение температуры плавления способствует более полному разделению шлаковой и металлической фаз и повышению выхода метал-



ла. В то же время на практике установлено, что содержание флюсовых добавок не должно превышать 20% от массы восстанавливаемых оксидов. В противном случае происходит замедление металлотермического процесса, а увеличение массы шлака приводит к возрастанию потерь металла. Часто  $MgO$  и  $CaO$  вводят в качестве балластных добавок в системы с бурно протекающими процессами, например, при восстановлении  $MnO_2$  алюминием.

Наряду с оксидами в металлотермические системы иногда вводят фториды. Добавка фторида кальция способствует увеличению выхода металлов. Роль  $CaF_2$  как активатора алюминотермического процесса можно объяснить в первую очередь его способностью растворять  $Al_2O_3$  и понижать температуру образования расплава. Удаление твердой оксидной пленки с частиц алюминия способствует ускорению процесса, что особенно важно на первых стадиях восстановления. Кроме того, введение фторида кальция уменьшает вязкость расплава и тем самым облегчает разделение шлака и металла.

В заключение рассмотрим характеристики восстановителей, применяемых в металлотермии.

Как уже отмечалось, основным критерием выбора восстановителя является термодинамическая устойчивость его оксида. Наряду с достаточно высоким сродством к кислороду восстановитель должен обладать другим необходимым свойством — инертностью по отношению к получаемому металлу, так как в противном случае получается загрязненный продукт. Например, углерод при повышенной температуре способен восстанавливать оксиды большинства тугоплавких металлов, однако со многими из них образует устойчивые карбидные соединения, нежелательные в некоторых сплавах.

Алюминий обладает высокой восстановительной способностью. К его достоинствам относятся относительно невысокие затраты на производство. Из всех восстановителей-металлов алюминий имеет наименьшую эквивалентную массу (9 г). Следовательно, алюминий в меньшем количестве по массе расходуется для получения одного и того же количества продукта. Однако алюминий обладает и существенным недостатком, так как он растворяется в большинстве металлов и образует с ними сплавы. Для понижения содержания алюминия в промышленности его вводят не более 96% от стехиометрического количества. В этих условиях алюминий взаимодействует с восстанавливаемым оксидом, но в меньшей степени переходит в металл. На практике алюминотермическим методом из металлов чистыми получают только хром, марганец и ванадий. Большую долю в алюминотермиче-



ской промышленности составляет получение сплавов тугоплавких металлов с алюминием и другими металлами.

Более чистые металлы получают при восстановлении оксидов кальцием. Кальций не образует сплавов с тугоплавкими металлами и обладает по сравнению с алюминием большей восстановительной способностью. Однако кальций относится к дорогим восстановителям и применяется в тех случаях, когда необходимо получить чистые металлы. Эквивалентная масса кальция равна 20 г, и это является причиной повышенного расхода восстановителя на одно и то же количество получаемого металла по сравнению с алюминием.

Магний в качестве восстановителя в чистом виде не применяется из-за высокой летучести при большой температуре.

Кремний, как и алюминий, со многими металлами образует сплавы. Кроме того, кремний относится к неактивным восстановителям. Поэтому кремниетермические процессы протекают медленно, а в ряде случаев вообще трудноосуществимы. Для интенсификации процессов восстановления кремний используют совместно с алюминием либо в виде сплавов кремния с кальцием, магнием, кальцием и алюминием, алюминием и железом.

Благодаря невысокой активности кремния его используют совместно с алюминием для снижения скорости бурно протекающих алюминотермических процессов. Одновременное применение алюминия и кремния имеет и то преимущество, что в системе образуются оксиды кремния и алюминия, что способствует получению более легкоплавкого и менее вязкого шлака, чем при использовании каждого из восстановителей в отдельности.

Наряду с металлами в лабораторном практикуме методом металлотермии получают такие неметаллы, как бор и кремний. В качестве исходных веществ для их получения используют оксиды  $B_2O_3$  и  $SiO_2$ . Термодинамические данные показывают, что  $B_2O_3$  и  $SiO_2$  могут быть восстановлены кальцием, магнием и алюминием. Вместе с тем количество выделяемого тепла недостаточно для полного разделения фаз получаемых бора или кремния и шлака (табл. 2). Для того чтобы увеличить количество выделяющегося тепла и снизить температуру плавления шлака, в реакционную смесь добавляют серу. Сера с алюминием образует сульфид алюминия, который плавится при  $1100^\circ C$  (температура плавления оксида алюминия равна  $2050^\circ C$ ). Бор и кремний, получаемые восстановлением металлами, обычно содержат много примесей. Это объясняется, главным образом, высокой химической активностью этих веществ.



### 4.3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

#### 4.3.1. Реакции термического разложения

Оксиды переходных и щелочноземельных металлов можно получать путем термического разложения их нитратов или карбонатов. Оксиды ряда переходных металлов (марганца, хрома, алюминия, олова, никеля) получают также путем термического разложения гидроксидов. Ограниченная применимость этого метода связана с тем, что конечные продукты часто содержат большое количество гидроксида.

При разложении нитратов или карбонатов получают более чистые оксиды, так как они не содержат примеси гидроксидов. Нитраты металлов можно предварительно очистить перекристаллизацией.

Низшие и промежуточные оксиды некоторых металлов (железа, титана, ванадия) получают восстановлением высшего оксида водородом, оксидом углерода или металлом.

***Техника безопасности при проведении реакций термического разложения:***

- при включении электронагревательных приборов убедиться в исправности электропроводки;
- включение нагревательного прибора производить при выведенном реостате;
- фарфоровые тигли из муфельной печи вынимать длинными щипцами и ставить тигли на теплоизоляционный материал;
- с продуктом работать только после его остывания.

##### 4.3.1.1. Получение оксида железа (III)

*Реактивы и оборудование:*

1. Нитрат и хлорид железа (III);
2. 10–27%-ный раствор аммиака;
3. Фарфоровая чашка и тигель;
4. Муфельная печь.

*Техника безопасности:* работу с нитратом железа (III) необходимо проводить в вытяжном шкафу.



### *Способ 1*

Нитрат железа (III) нагревают в фарфоровой чашке на плитке до плавления, а затем при перемешивании до затвердевания прокаливают в тигле при 600–800°C несколько часов. Реакция разложения идет по уравнению:



Судить об окончании синтеза можно по прекращению выделения бурых паров.

### *Способ 2*

К профильтрованному раствору хлорида или нитрата железа (III) приливают 10–12%-ный раствор аммиака до появления устойчивого запаха аммиака. Выпавший гидроксид железа несколько раз промывают декантацией горячей водой, фильтруют через воронку Бюхнера и осадок промывают декантацией горячей водой на фильтре. Переносят осадок в фарфоровую чашку, высушивают в сушильном шкафу и прокаливают при 700°C в течение 1–2 часов.

*Данные для идентификации продукта:*

Оксид железа (III) представляет собой матовый или блестящий красный аморфный порошок,  $\rho = 6.24 \text{ г/см}^3$ . Малорастворим в кислотах. После растворения оксида железа (III) в соляной или серной кислоте ионы железа (III) определяют добавлением растворов гексацианоферрата (II) калия или роданида калия.

## **4.3.1.2. Получение оксидов цинка и магния**

*Реактивы и оборудование:*

1. карбонаты или основные карбонаты магния и цинка;
2. фарфоровые тигель и чашка;
3. муфельная печь.

Оксид цинка получают разложением карбоната цинка при температуре красного каления. Начало разложения при 140°C.

Оксид магния получают разложением карбоната магния при температуре красного каления. Начало разложения при 300°C.

Разложение карбонатов можно считать законченным, если при действии соляной кислоты не выделяется диоксид углерода.

*Данные для идентификации продукта:*

Оксид цинка — белый с желтоватым оттенком порошок; оксид магния — белый рыхлый порошок.





### 4.3.2. Металлотермические реакции

#### 4.3.2.1. Методика проведения металлотермических процессов

Металлотермическое получение простых веществ включает ряд операций: подготовку исходных веществ, приготовление зажигательной смеси, приготовление шихты и заполнение тигля, проведение металлотермической реакции, разделение продуктов реакции.

##### **1) Подготовка исходных веществ**

Исходные вещества, необходимые для реакции (оксиды, алюминий, пероксид бария, фторид кальция, вещества, используемые в побочных экзотермических реакциях), хорошо просушивают при температуре 150–200°C. Оксиды, кроме того, необходимо ещё прокалить в муфельной печи. После прокаливания оксиды растирают в сухой ступке.

Алюминий применяется в виде порошка, размеры частиц которого не должны превышать 0,3 мм. Очень мелкий порошок (алюминиевая пудра) не используется из-за слишком бурного протекания реакции и разбрызгивания расплава. Кроме того, алюминий должен быть чистым, а содержание кислорода в нем не должно превышать 0,05%. Высушенные и измельченные исходные вещества взвешивают на весах и тщательно перемешивают. Однако при получении хрома фторид кальция помещается на дно тигля и не смешивается с остальными компонентами шихты.

При проведении реакции для обеспечения благоприятного теплового баланса следует брать не менее 25–30 г реакционной смеси. Восстановитель берется в стехиометрическом соотношении, кроме тех случаев, когда получают алюминиевые сплавы — здесь восстановитель берут в избытке.

##### **2) Приготовление зажигательной смеси**

Для инициирования металлотермической реакции применяются различные *зажигательные смеси*.

**Внимание!** В процессе приготовления зажигательной смеси следует быть внимательным и соблюдать следующие меры предосторожности: не растирать смеси в ступке; перемешивать их осторожно в сухой фарфоровой чашке с помощью стеклянной палочки; не растирать пероксиды, хлораты и нитраты металлов в грязных ступках; хранить зажигательную смесь в сухой, хорошо закупоренной стеклянной банке; не приготавливать зажигательную



|| смесь в большом количестве; не работать с зажигательной смесью вблизи огня и нагревательных приборов.

*Составы некоторых зажигательных смесей:*

1. Девять массовых частей высушенного растертого безводного пероксида бария смешивают с одной массовой частью порошкообразного алюминия.

2. Три массовые части высушенного растертого нитрата калия взвешивают с 1,3 массовой части порошкообразного алюминия.

3. Четыре массовых части высушенного растертого безводного пероксида бария смешивают с одной частью порошкообразного алюминия и в смесь добавляют 0,7 массовой части отдельно растертого  $\text{KClO}_3$ .

**3) Проведение металлотермических реакций**

Металлотермические реакции обычно проводят в корундовых, шамотовых или глиняных тиглях, которые помещают в песок. В лабораторном практикуме металлотермические реакции чаще всего проводят в бумажном кулке или пакете, погруженном в сухой песок, насыпанный в толстостенный металлический сосуд. Тигель (рис. 13) или бумажный кулек (рис. 14) заполняют шихтой на  $\frac{3}{4}$  его высоты, шихту умеренно утрамбовывают, делают в ней небольшое углубление и засыпают сверху тонким слоем (около 1–1,5 мм) зажигательной смеси. Ленту магния (предпочтительнее 3 ленты) вставляют в углубление, которое затем заполняют зажигательной смесью в виде горки и поджигают с помощью лучинки.

|| **Внимание!** Категорически запрещается поджигать ленту спичками или с помощью спиртовки!

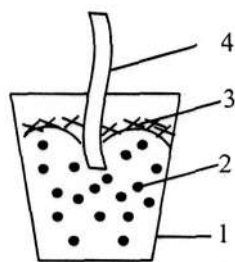


Рис. 13. Заполнение керамического тигля:  
1 — тигель; 2 — шихта;  
3 — зажигательная смесь;  
4 — лента магния.

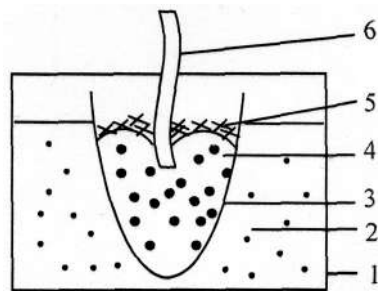


Рис. 14. Проведение металлотермической реакции в песке:  
1 — стальной сосуд; 2 — песок;  
3 — бумажный кулек; 4 — шихта;  
5 — зажигательная смесь;  
6 — лента магния.



#### ***4.3.2.2. Меры предосторожности при проведении металлотермических реакций***

Ввиду того, что при реакции выделяется очень много тепла и происходит разбрасывание раскаленных частиц, необходимо соблюдать меры предосторожности. Реакцию проводят в вытяжном шкафу, откуда убирают все легковоспламеняющиеся материалы и растворы в стеклянных бутылках. До начала работы нужно проверить наличие всех средств тушения пожара (одеяла, песок, углекислотный огнетушитель). Запрещается произвольно изменять количества реакционной и зажигательной смесей. Поджигание зажигательной смеси проводят только лучинкой в присутствии преподавателя или лаборанта. Следует помнить, что после окончания бурной реакции смесь остается в раскаленном состоянии. Отделение «королька» металла от шлака проводится только после охлаждения продуктов реакции.

##### ***4) Разделение продуктов реакции***

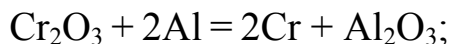
Продукты реакции — металл и шлак — обычно образуют в песке спекшуюся массу. После охлаждения эту массу извлекают из песка тигельными щипцами и переносят на металлическую наковальню. Защитив глаза очками и удерживая на наковальне спекшуюся массу тигельными щипцами, осторожно разбивают ее молотком. В большинстве случаев полученный металл находится в шлаке в виде «королька». Постукивая молотком по «корольку», отделяют весь шлак и затем отмывают «королек» при нагревании разбавленной серной или соляной кислотой. Иногда металл находится в шлаке в виде отдельных вкраплений. Их собирают и отделяют от шлака по указанной выше методике. Выход продукта в лабораторных условиях в лучшем случае составляет 80–90%, но чаще всего он не превышает 60–70%. Причиной такого выхода металлов в лабораторных условиях является недостаточное количество выделяемого в реакции тепла и плохое разделение металлической и шлаковой фаз.

#### ***4.3.2.3. Аллюминотермическое получение хрома***

Реакция аллюминотермического получения хрома характеризуется недостаточным количеством тепла для расплавления продуктов реакции и разделения хрома и шлака. Поэтому при получении хрома внешним методом необходимое количество теплоты получают за счет побочных экзотермических реакций. В качестве таковых применяют реакции хромового ангидрида или дихромата калия с аллюминием.



Для получения хрома следует применять предварительно высушенные реагенты. В бумажный кулек нужно засыпать на дно 3 г  $\text{CaF}_2$  и сверху тщательно перемешанную шихту, содержащую 18 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 9 г порошка алюминия и 7 г растертого в порошок  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . При поджигании в системе происходят следующие реакции:



Полученный хром содержит около 1% примесей. Рассчитайте теоретический и практический выход хрома.

*Данные для идентификации продукта:*

Металл серебристо-голубоватого цвета, растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах (в виде порошка быстро, слитка — медленно); не растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах вследствие наличия прочной оксидной плёнки. При нагревании растворяется в азотной кислоте средней концентрации с образованием нитрата хрома (III), добавление к которому избытка раствора щёлочи приводит к образованию комплексного соединения  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  характерного зелёного цвета.

#### **4.3.2.4. Алуминотермическое получение марганца**

Исходным веществом для получения марганца служит  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , получаемый прокаливанием диоксида марганца в фарфоровом тигле при температуре 1000–1100°C. Для снижения потерь марганца со шлаком, где он остается в виде алюмината марганца (II), в шихту вводится оксид кальция.

Шихту составляют из 20,7 г  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 5,5 г порошка алюминия и 3,6 г свежепрокаленного оксида кальция. После перемешивания, смесь помещают в тигель и поджигают. По окончании синтеза определите практический выход металла.

В шлаке остается до 20% марганца в виде алюмината.

*Данные для идентификации продукта:*

Металл серебристо-белого цвета, растворяется в разбавленных соляной, азотной и серной кислотах (в виде порошка быстро, слитка — медленно). Концентрированные  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  медленно реагируют с ним на холоду и значительно быстрее при нагревании. Для определения ионов марганца (II) в растворе к нему добавляют раствор



щёлочи до образования осадка, который со временем буреет вследствие образования  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ .

#### **4.3.2.5. Аллюминотермическое получение железа, кобальта и никеля**

Восстановление оксидов железа (III), кобальта (II) и никеля (II) алюминием сопровождается выделением большого количества тепла, достаточного для хорошего расслаивания расплавленного металла и шлака. Количество алюминия необходимо рассчитывать исходя из состава применяемого оксида. Общее количество шихты не должно превышать 30 г. Избыток алюминия ведет к образованию сплавов. По окончании синтеза определите практический выход металла.

*Данные для идентификации железа:*

Металл серебристо-белого цвета с сероватым оттенком, обладает ярко выраженными магнитными свойствами. Растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах (в виде порошка быстро, слитка — медленно); не растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах вследствие наличия прочной оксидной плёнки. При нагревании растворяется в азотной кислоте средней концентрации с образованием нитрата железа (III), который легко идентифицировать, добавляя раствор гексацианоферрата (II) калия или роданида калия.

*Данные для идентификации никеля:*

Металл серебристо-белого цвета, не тускнеет на воздухе; медленно растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах; не растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах на холоду вследствие наличия прочной оксидной плёнки. Эффективно растворяется (особенно при нагревании) в азотной кислоте средней концентрации (30–40%) с образованием нитрата никеля (II) зелёного цвета, добавление к которому спиртового раствора диметилглиоксима приводит к формированию комплексного соединения никеля (II) характерного красного цвета.

*Данные для идентификации кобальта:*

Металл серебристо-белого цвета с желтоватым оттенком, медленно растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах; не растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах вследствие наличия прочной оксидной плёнки. При нагревании растворяется в азотной кислоте средней концентрации с образованием нитрата кобальта (II) розового цвета (в водном растворе), добавление к которому раствора щёлочи приводит к образованию осадка синего цвета.



#### 4.3.2.6. Алуминотермическое получение феррохрома

В промышленности алуминотермический метод применяют для получения феррохрома, свободного от углерода. В этом случае совместно восстанавливают оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Выделяющееся при восстановлении последнего большое количество теплоты обеспечивает хорошее разделение расплавов металлов и шлака. Этим методом можно получить сплав с максимальным содержанием хрома 65%. Для образования сплавов с большим содержанием хрома выделяющегося тепла недостаточно. При получении небольших количеств сплавов лучше приготовить феррохром с меньшим содержанием хрома. Шихта может быть следующего состава:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 12 г,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 18 г,  $\text{Al}$  — 18 г. Рассчитайте теоретическое количество и состав образующегося сплава и определите его практический выход.

*Данные для идентификации указаны выше.*

### 4.4. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

#### В а р и а н т 1

1. Объясните, почему алуминиевая пудра непригодна для проведения алуминотермических реакций?

2. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алуминием при 298 К:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ? Ответ подтвердите расчетом.

3. Установите, можно ли расплавлять хлорид бериллия на воздухе, не опасаясь, что он будет окисляться кислородом.  $T_{\text{пл.}} \text{BeCl}_2 = 415^\circ\text{C}$ .

#### В а р и а н т 2

1. Для чего в металлотермии применяются зажигательные смеси? Каков их состав? Напишите уравнения реакций с участием компонентов зажигательных смесей.

2. Можно ли восстанавливать оксид хрома (III): а) углеродом; б) кальцием; в) алуминием при 298 К. Ответ подтвердите расчетом.

3. Карбонаты каких металлов будут разлагаться при более высоких температурах: а) кальция или магния, б) кальция или цинка? Ответ подтвердите расчётами температуры начала разложения перечисленных карбонатов, а также объясните на основе поляризационных представлений.

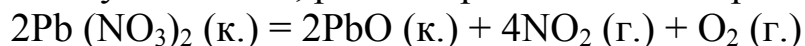




### В а р и а н т 3

1. Почему при получении феррохрома не применяют побочные экзотермические реакции?

2. Определите температуру, выше которой, при стандартных состояниях участников, реакция разложения нитрата свинца



протекает самопроизвольно.

3. Карбонаты каких металлов будут разлагаться при более низких температурах: а) кальция или бария, б) кадмия или кальция? Ответ подтвердите расчётами температуры начала разложения перечисленных карбонатов, а также объясните на основе поляризационных представлений.

### В а р и а н т 4

1. Почему для получения марганца металлотермическим путем используют  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , а не  $\text{MnO}_2$  и  $\text{MnO}$ ?

2. Почему с оксидом алюминия в большей степени взаимодействуют низшие оксиды металлов?

3. Рассчитайте  $\Delta G$  реакции  $\text{TiO}_2 (\text{к.}) + 2\text{C} (\text{графит}) = \text{Ti} (\text{к.}) + 2\text{CO} (\text{г.})$ , протекающей при температурах: а) 298; б) 2500 К. Определите, возможно ли восстановление диоксида титана до свободного титана при стандартных условиях и при температуре 2500 К.

### В а р и а н т 5

1. С какой целью в шихту при проведении металлотермических реакций вводят оксиды кальция и магния?

2. Рассчитайте  $\Delta G^0$  и определить возможность восстановления оксида никеля  $\text{NiO}$ : а) водородом; б) магнием; в) алюминием при 25°C.

3. Нитраты каких металлов будут разлагаться при более низких температурах: кальция или ртути (II), серебра (I) или натрия? Ответ подтвердите расчётами температуры начала разложения перечисленных карбонатов, а также объясните на основе поляризационных представлений.

### В а р и а н т 6

1. Почему влияние энтропийного фактора в металлотермических реакциях становится заметным при высоких температурах?

2. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены магнием при 298 К:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ? Ответ подтвердите расчетом.



3. Рассчитайте массы оксида железа (III), оксида марганца (IV) и алюминия, необходимые для получения 20 г ферромарганца, содержащего 30% Mn, алюминотермическим способом.

#### В а р и а н т 7

1. При каких максимальных температурах можно сушить  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ?

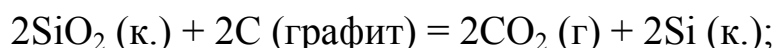
2. Можно ли восстанавливать оксид свинца (II): а) водородом; б) магнием? Ответ подтвердите расчетом.

3. Какие гидроксиды будут разлагаться при более высоких температурах: кальция или магния, алюминия или железа (III)? Ответ подтвердите расчётами температуры начала разложения перечисленных гидроксидов, а также объясните на основе поляризационных представлений.

#### В а р и а н т 8

1. В каком интервале температур можно восстановить оксид железа (II): а) водородом; б) углеродом. Ответ подтвердите расчетом.

2. На основании расчёта величин  $\Delta G^0$  для нижеприведённых реакций определите, какие из оксидов способны самопроизвольно восстанавливаться углем:

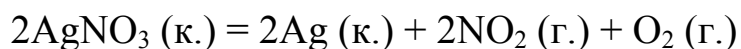


3. Перечислите составы зажигательных смесей в металлотермии. Для чего они применяются в металлотермии? Каков их состав? Напишите уравнения реакций с участием компонентов зажигательных смесей.

#### В а р и а н т 9

1. Можно ли восстанавливать оксид хрома (III): а) магнием; б) алюминием; в) углеродом. Ответ подтвердите расчетом.

2. Определите температуру, выше которой, при стандартных состояниях участников, реакция разложения нитрата серебра



протекает самопроизвольно.



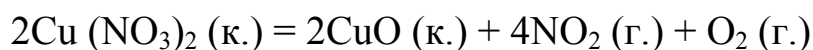
3. Карбонаты каких металлов будут разлагаться при более низких температурах: а) магния или железа (II), б) цинка или кальция? Ответ подтвердите расчётами температуры начала разложения перечисленных карбонатов, а также объясните на основе поляризационных представлений.

#### В а р и а н т 10

1. Перечислите основные преимущества и недостатки использования алюминия в металлотермии.

2. Можно ли получить железо в диапазоне температур 500–1500 К из оксида железа (II) с использованием следующих восстановителей: водорода, углерода (до оксида углерода (II)), оксида углерода (II)?

3. Определите температуру, выше которой, при стандартных состояниях участников, реакция разложения нитрата меди (II)

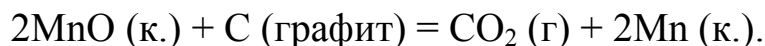


протекает самопроизвольно.

#### В а р и а н т 11

1. Можно ли восстанавливать оксид кальция алюминием на воздухе? Ответ подтвердите расчетом. Объясните, почему в вакууме подобная реакция протекает достаточно полно.

2. На основании расчёта величин  $\Delta G^0$  для нижеприведённых реакций определить, какие из оксидов способны самопроизвольно восстанавливаться углем:



3. Какие вещества входят в состав зажигательных смесей? Напишите уравнения реакций с их участием в металлотермии.

#### В а р и а н т 12

1. Вычислите  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$  реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углеродом при температурах 500 и 1000 К? Определите температуру начала реакции и константу равновесия при 1000 К.

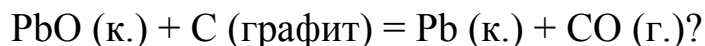
2. Почему в алюминотермических процессах не применяется избыток алюминия?



3. Нитраты каких металлов будут разлагаться при более высоких температурах: а) калия или меди (II), б) калия или натрия? Ответ подтвердите расчётами температуры начала разложения перечисленных нитратов, а также объясните на основе поляризационных представлений.

#### В а р и а н т 13

1. При какой температуре установится термодинамическое равновесие реакции восстановления PbO углеродом:



2. Рассчитайте массы оксида железа (III), оксида хрома (III) и алюминия, необходимые для получения 30 г феррохрома, содержащего 10% хрома, алюминотермическим способом.

3. С какой целью в металлотермические системы вводят фториды металлов, например, фторид кальция?

#### В а р и а н т 14

1. Определите, будет ли реакция:  $\text{FeO (к.)} + \text{H}_2 \text{ (г.)} = \text{Fe (к.)} + \text{H}_2\text{O (г.)}$  протекать в стандартных условиях? Определите константу равновесия данной реакции и температуру, при которой возможно её самопроизвольное протекание?

2. Рассчитайте массы оксида железа (III), оксида марганца (IV) и алюминия, необходимые для получения 50 г ферромарганца, содержащего 20% марганца, алюминотермическим способом.

3. Перечислите основные преимущества и недостатки использования кальция в металлотермии.

#### В а р и а н т 15

1. Можно ли восстанавливать оксид титана (IV): а) магнием; б) алюминием; в) углеродом? Ответ подтвердите расчетом.

2. Вычислите температуру, при которой термодинамически возможен самопроизвольный процесс разложения карбоната бария (считать, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры). Определите константу равновесия данной реакции в стандартных условиях.

3. Получение металлов из руд — задача металлургии. В зависимости от способов получения металлов различают следующие типы металлургического процесса: пирометаллургия; гидрометаллургия; металлотермия, электрометаллургия. Дайте характеристику каждому типу и приведите примеры.



---

## Глава 5

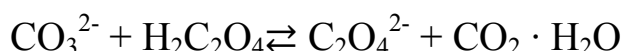
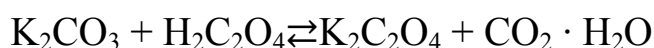
### РЕАКЦИИ ОБМЕНА В СИНТЕЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

---

#### 5.1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ИОННО-ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

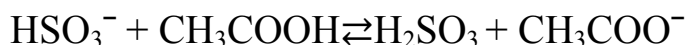
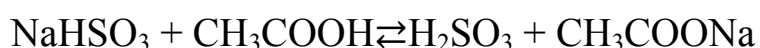
Важной группой реакций, протекающих в растворах, являются *обменные взаимодействия между электролитами*. Метод получения веществ с помощью ионно-обменных реакций особенно эффективен, когда в растворе образуются малорастворимые соединения, слабые электролиты, газообразные вещества. Как известно из курса общей химии, в этих случаях достигается наибольшая полнота превращения веществ. Для оценки степени превращения веществ в ионно-обменных реакциях принято рассчитывать константы равновесия ионных реакций с помощью констант диссоциации, произведения растворимости индивидуальных веществ.

В качестве примера рассмотрим реакцию получения оксалата калия. Напишем уравнение реакции и выведем выражение константы равновесия:



$$K = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{K(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 1,4 \cdot 10^{11}$$

По величине константы равновесия можно судить о том, что щавелевая кислота переводит ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  в молекулы  $\text{CO}_2$  практически полностью. В то же время для реакции



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K(\text{CH}_3\text{COOH})}{K(\text{H}_2\text{SO}_3)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

величина константы равновесия показывает, что уксусная кислота практически не переводит ионы  $\text{HSO}_3^-$  в  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .



В ряде случаев расчет констант равновесия разных стадий реакции позволяет определить ее преимущественное направление. Так, например, константа равновесия первой возможной стадии реакции между угольной кислотой и аммиаком равна:

$$\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+$$

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_1 (\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot K (\text{NH}_4\text{OH})}{K (\text{H}_2\text{O})} = 810.$$

Значение константы показывает, что равновесие существенно смещено вправо. Для следующей стадии реакции константа равновесия значительно меньше:

$$\text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_2 (\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot K (\text{NH}_4\text{OH})}{K (\text{H}_2\text{O})} = 8,6 \cdot 10^{-2}.$$

Это означает, что вторая стадия реакции проходит далеко не полно, тем более что накопившееся в растворе ионы  $\text{NH}_4^+$  (первая стадия) будут тормозить вторую стадию. Таким образом, взаимодействие угольной кислоты с гидратом аммиака в основном идет по схеме



После анализа направления и полноты протекания предполагаемой реакции приступают к рассмотрению тактики ее экспериментального проведения. В частности, важным является вопрос о способе выделения полученного вещества из раствора. Если получаемое вещество представляет собой малорастворимое соединение и его растворимость уменьшается с понижением температуры, то осаждение ведут из горячих растворов, а реактивы приливают медленно, непрерывно помешивая. Медленное охлаждение раствора способствует образованию крупнокристаллического осадка и коагуляции аморфных осадков. К фильтрованию образовавшегося осадка приступают через 1–2 часа после осаждения. Такой способ выделения твердой фазы из раствора называется *изогидрической кристаллизацией*. Когда растворимость получаемого вещества меняется незначительно при изменении температуры (или даже уменьшается с ростом температуры), целесообразно применить *изотермическую кристаллизацию* — выпаривание раствора до появления пленки кристаллов при определенной температуре. Существуют и другие способы выделения вещества из раствора, например, путем добавления в концентрированный

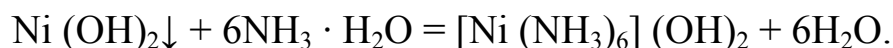
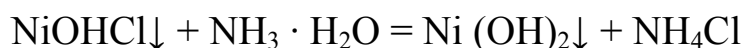
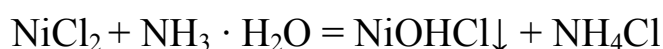




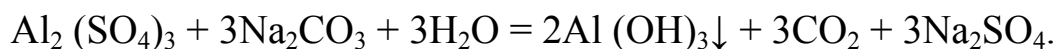
раствор какого-либо специально выбранного вещества (или другого растворителя), которое снижает растворимость выделяемого вещества (высаливание). Далее выдерживают раствор при комнатной температуре или в холодильнике до завершения кристаллизации. Этот способ может применяться в том случае, когда вещество способно разлагаться или изменять свой состав при нагревании. После фильтрования вещества, выделенного тем или иным способом, проводят его высушивание и очистку.

Метод получения веществ с помощью ионно-обменных реакций используется преимущественно для синтеза солей кислородных кислот, гидроксидов, комплексных соединений.

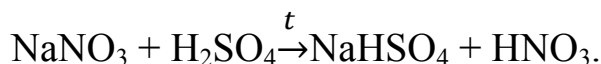
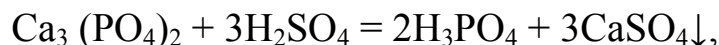
Одним из возможных подходов к синтезу гидроксидов металлов является осаждение их из щелочных растворов солей, причем формирование каждого гидроксида начинается при определенном значении pH. Понятно, что чем менее растворим гидроксид, тем при большей концентрации катионов водорода начинается его осаждение. При этом необходимо иметь в виду, что в ряде случаев сначала могут осаждаться малорастворимые основные соли. Увеличение щелочности среды переводит основную соль в гидроксид и далее, например, в соответствующий гидроксо- или аммиачный комплекс:



Поэтому для предотвращения комплексообразования с гидроксид-ионом или аммиаком в качестве «осадителя» гидроксидов многозарядных катионов могут быть использованы водные растворы карбонатов или сульфидов щелочных металлов:



Возможным подходом к получению ряда неорганических кислот является действие на соль соответствующей кислоты более сильной и/или менее летучей кислоты, например:

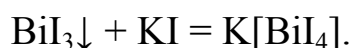
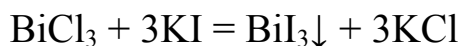


Следует отметить, что при действии сильных кислот на карбонаты, сульфиты, нитриты вследствие сильного поляризующего действия



катиона водорода на анион образуются соответствующие оксиды, а не свободные оксокислоты.

Значительную долю в практике неорганического синтеза составляет получение солей методом ионно-обменных реакций. Распространенными подходами к синтезу солей являются реакции нейтрализации с участием сильных электролитов и обменные взаимодействия соли с солью с образованием малорастворимых соединений. Однако в некоторых случаях необходимо учитывать возможность образования комплексных соединений, например:

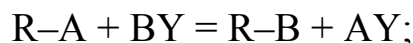


## 5.2. СИНТЕЗЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОНИТОВ

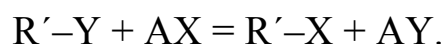
### 5.2.1. Иониты

Для проведения синтеза по обменной реакции иногда используют иониты. **Иониты** — это полиэлектролиты, в которых ионы одного знака (фиксированные ионы) объединены в единый агрегат (матрицу), а ионы противоположного знака (противоионы) могут эквивалентно замещаться ионами с тем же знаком заряда. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными приемами проведения обменных реакций с участием электролитов. Особенность синтеза с использованием ионитов заключается в том, что исходные соединения не вступают в непосредственное взаимодействие: обмен ионами между ними происходит посредством образования промежуточного соединения с особой фазой — ионитом, с которым исходные вещества последовательно вступают в контакт. Так, синтез некоторого вещества АУ может быть осуществлен по одной из следующих схем:

а) с участием катионита (ионита, способного к обмену катионами):



б) с участием анионита (ионита, способного к обмену анионами):



Здесь R и R' — это радикалы функциональных групп катионита и анионита; A и B — катионы; X и Y — анионы.



Суммарная реакция  $AX + BY = AY + BX$  достигается не за счет вывода из системы одного из продуктов реакции в молекулярной форме, а вследствие связывания ионитом одного из ионов с одновременной заменой его другим ионом того же знака. При этом возможность проведения обменной реакции в принципе не связана со свойствами исходных и образующихся веществ (за исключением способности к электролитической диссоциации) и не ограничена ими; реакция может быть осуществлена с применением, как катионита, так и анионита; реакции всегда могут быть проведены количественно. Важнейшей характеристикой ионита является **удельная обменная емкость**, которая выражается числом миллиэквивалентов противоионов, поглощаемых 1 г сухого ( $E_c$ ) или набухшего ионита ( $E_n$ ).

Наиболее распространенные современные иониты — это твердые органические полимеры (смолы), в состав которых введены функциональные группы (табл. 10), способные к электролитической диссоциации. Распределение функциональных групп в объеме ионита достаточно равномерно. Ионизированные функциональные группы гидрофильны, поэтому иониты поглощают воду (или другие полярные растворители). Это поглощение вызывает увеличение объема (набухание) ионита, ограниченное упругостью полимерного каркаса.

Таблица 10

**Функциональные группы ионитов  
и константы их диссоциации**

Функциональная группа	$pK$	Функциональная группа	$pK$
$-\text{SO}_3\text{H}$	$\sim 1$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	$\sim 1$
$-\text{PO}(\text{OH})_2$	1) 2,5–4,5 2) 6,5–9,5	$-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\text{OH}$	2–3
$-\text{COOH}$	4–7	$\equiv\text{N}$	6–9
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$\sim 10$	$-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	9–10

Ионообменные смолы выпускают в виде гранул (зерен) сферической или неправильной формы от 0,3 до 2 мм. Известны и мелкозернистые иониты (паудекс-иониты) с размером частиц менее 0,1 мм вплоть до 1 мкм. Их получают, измельчая готовые иониты, или готовят специальным синтезом. Они обеспечивают глубокую механическую очистку веществ и обладают высокой скоростью ионного обмена.



Наряду с зернистыми применяют и формованные в листы иониты площадью до  $1 \text{ м}^2$ , толщиной от 0,1 до 1 мм. Они содержат тонкоизмельченный сульфокатионит (МК-40 — катионообменные мембраны) или средне- и сильноосновный анионит (МА-40 и МА-41) и связующее — обычно полиэтилен.

Гранулированные иониты в сухом виде не имеют внутренних пор. При набухании образуются сравнительно малые поры, не доступные для проникновения больших молекул или ионов. Их удельная поверхность достигает  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Наряду с синтетически полученными ионитами сохраняют определенное значение модифицированные природные материалы, как правило: катионообменники — ионообменные угли, цеолиты, окисленная целлюлоза.

### 5.2.2. Общие закономерности ионного обмена

В простой ионообменной системе, содержащей ионит и два обменивающихся иона, процесс ионного обмена выражается схемой:



здесь  $ZA$  и  $ZB$  — заряды соответствующих катионов (в единицах элементарного заряда), а  $ZX$  и  $ZY$  — заряды анионов.

При соблюдении условий постоянства коэффициентов активности (водные растворы сильно разбавлены или характеризуются постоянством ионной силы, а ионит сильно ионизирован) ионообменные равновесия обычно характеризуют концентрационными константами ионного обмена:

$$K_{A,B} = \frac{G_A^{\frac{1}{ZA}} C_B^{\frac{1}{ZB}}}{G_B^{\frac{1}{ZB}} C_A^{\frac{1}{ZA}}} \quad \text{или} \quad K_{X,Y} = \frac{G_X^{\frac{1}{ZX}} C_Y^{\frac{1}{ZY}}}{G_Y^{\frac{1}{ZY}} C_X^{\frac{1}{ZX}}}.$$

Здесь  $C$  — молярная концентрация электролита в растворе;  $G$  — количество иона (в ммольях), поглощенное 1 г воздушно-сухого ионита.

Зная константы обмена для различных пар ионов, можно составить *лиотропные ряды* — ряды сродства ионов к ионитам (по возрастающим значениям  $K$ ), сохраняющие для ионитов с данным типом фиксированного иона постоянный порядок.



Для одно- и двухзарядных катионов ряды сродства на сильноокислотных полимерных катионитах (типа КУ-2) имеют вид:  $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ .

Для однозарядных анионов на сильноосновных четвертичноаммониевых анионитах:  $\text{OH}^- \approx \text{F}^- < \text{CHCOO}^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$ .

Механизм обмена катионов в системе **РА/раствор ВХ** включает следующие этапы:

а) диффузию иона **В** из сплошной фазы раствора к пленке, непосредственно прилегающей к зерну ионита;

б) диффузию иона **В** к поверхности зерна через пленку, в которой не происходит перемещения раствора при перемешивании или протекании его основной массы, так что скорость перемещения иона определяется исключительно его подвижностью;

в) переход иона **В** через межфазную границу пленка/зерно ионита;

г) диффузия иона **В** к месту расположения функциональной группы в объеме зерна;

д) акт обмена противоиона **А** на ион **В**;

е) движение иона **А** в обратном направлении по стадиям от (г) к (а).

Установлено, что наиболее медленными и, следовательно, определяющими общую скорость процесса стадиями, являются стадии (б) — «пленочная» кинетика — и (г) — «гелевая» кинетика, то есть диффузия в гелеобразной массе набухшего зерна ионита. Скорости этих процессов находятся в сложной зависимости от концентрации раствора, состава и размера зерен ионита, определяющих его набухаемость. Скорость ионного обмена обычно определяется экспериментально для каждой ионообменной системы.

Обычным приемом проведения операций ионообменного синтеза, как и в других приложениях ионообменной технологии, является пропускание раствора через слой зернистого ионита, помещенного в бюретку или в колонку. Закономерности происходящих при этом процессов принято называть динамикой ионного обмена.

В реальном процессе полный обмен ионов **В** на ионы **А** протекает не в бесконечно малом слое ионита, а в слое, длина которого зависит от условий проведения процесса: скорости элюации, скорости установления ионообменного равновесия, константы равновесия и т. п. Концентрация ионов **В** в растворе, заполняющем межзерновое пространство, по ходу протекания раствора (сверху вниз) убывает, а концентрация ионов **А** возрастает.



### 5.3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

#### 5.3.1. Получение пероксида бария

*Реактивы и оборудование:*

1. Хлорид бария дигидрат;
2. 30%-ный раствор пероксида водорода;
3. 24%-ный раствор аммиака;
4. Коническая колба;
5. Прибор для фильтрования.

В 25 мл воды растворяют 10 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К полученному раствору прибавляют 25 мл 30%-ного раствора пероксида водорода. К полученной смеси при перемешивании приливают 20 мл 24%-ного раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают холодной водой, затем спиртом и эфиром. Продукт сушат в эксикаторе над хлоридом кальция.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — порошок белого цвета. Октагидрат пероксида бария — белый блестящий чешуйчатый порошок.

2. Качественная реакция на пероксид-ион: к небольшому количеству продукта прилить разбавленной соляной кислоты и в полученном растворе обнаружить с помощью иодида калия наличие пероксида водорода.

3. Качественная реакция на катион бария: небольшое количество продукта добавить к 1–2 мл 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдать образование белого осадка сульфата бария.

#### 5.3.2. Получение ортоборной кислоты

*Реактивы и оборудование:*

1. Бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 25%-ный раствор соляной кислоты;
3. Два термостойких стакана;
4. Колба Бунзена;
5. Воронка Бюхнера.

Рассчитывают необходимые количества буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и соляной кислоты для получения 15 г ортоборной кислоты. Приготавливают 20%-ный раствор буры при  $80^\circ\text{C}$ , затем добавляют к нему 25%-ный раствор соляной кислоты с 10%-ным избытком (по объему) по отношению к рассчитанному по уравнению реакции. Полученный





раствор медленно охлаждают на воздухе. Выпавшие кристаллы ортоборной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — белые чешуйчатые кристаллы, жирные на ощупь.
2. Реакция среды водного раствора ортоборной кислоты — слабокислая.
3. Качественная реакция на соединения бора: в фарфоровую чашечку внести на кончике шпателя кристаллы полученного продукта и смочить их 2–3 каплями концентрированной серной кислоты, затем прилить 2 мл этилового спирта. Размешать смесь стеклянной палочкой и поджечь. Отметить зеленую окраску пламени.

### 5.3.3. Получение оксида хрома (VI)

*Реактивы и оборудование:*

1. Дихромат калия;
2. Концентрированный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho \sim 1,83$  г/мл);
3. Концентрированный раствор  $\text{HNO}_3$  ( $\rho \sim 1,42$  г/мл);
4. Два термостойких стакана;
5. Коническая колба;
6. Водяная баня;
7. Фарфоровая чашка;
8. Прибор для фильтрования.

**Внимание!** Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и оксид хрома (VI) — едкие вещества. Не допускайте их попадания на кожу рук! Работу выполнять в перчатках и с большой осторожностью!

В 80 мл воды растворяют 20 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . К раствору осторожно приливают 60 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,83$  г/мл), смесь при этом разогревается. Реакционную смесь оставляют на 2–3 часа для формирования кристаллического осадка  $\text{KHSO}_4$ . Затем раствор сливают с осадка, нагревают его до  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  и при перемешивании добавляют еще 30 мл концентрированной серной кислоты. Раствор упаривают до образования толстой пленки красных кристаллов  $\text{CrO}_3$ , а затем медленно охлаждают. Выпавшие кристаллы оксида хрома (VI) отфильтровывают с помощью фильтра Шотта, промывают концентрированной азотной кислотой и сушат при  $90\text{--}100^\circ\text{C}$ , периодически



помешивая. Когда выделение белых паров азотной кислоты прекратится и масса станет сыпучей, продукт переносят в бюкс с плотно закрывающейся крышкой и хранят в эксикаторе.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — темно-красные сильно гигроскопичные кристаллы, расплывающиеся на воздухе.

2. Подтверждение окислительных свойств оксида хрома (VI):

а) несколько кристалликов полученного продукта поместить в фарфоровую чашечку и осторожно добавить несколько капель этилового спирта. Наблюдать энергичное окисление спирта.

б) растворить небольшое количество продукта в воде. К полученному оранжевому раствору добавить раствор иодида калия. Отметить появление бурой окраски раствора.

#### 5.3.4. Получение дихромата аммония

*Реактивы и оборудование:*

1. Оксид хрома (VI);
2. 24%-ный раствор аммиака;
3. Конго-красный (его раствор в нейтральной или слабокислой среде при  $\text{pH} = 5,2\text{--}7$  имеет красный цвет, а в кислой среде при  $\text{pH} \leq 3,0$  — синий);
4. Лед;
5. Фарфоровая чашка;
6. Стекланный стакан;
7. Кристаллизатор;
8. Прибор для фильтрования.

В 20 мл воды при  $45\text{--}50^\circ\text{C}$  растворяют 16 г  $\text{CrO}_3$ . Фарфоровую чашку с полученным раствором охлаждают льдом до  $8\text{--}10^\circ\text{C}$ . Затем добавляют небольшими порциями при непрерывном перемешивании концентрированный раствор аммиака до нейтральной реакции на конго-красный (отметьте объем израсходованного раствора аммиака), следя за тем, чтобы температура не поднималась выше  $15^\circ\text{C}$ . Выпавшие кристаллы отфильтровывают с помощью фильтра Шотта, промывают однократно небольшим количеством ледяной воды и сушат при  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ .

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — оранжево-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде и этиловом спирте.



2. Небольшую порцию полученного продукта растворить в воде. К полученному раствору добавить раствор щелочи. Наблюдать переход оранжевой окраски раствора в желтую.

3. Порцию полученного продукта поместить в фарфоровую чашечку, смочить этиловым спиртом и поджечь лучинкой. Наблюдать бурную реакцию разложения (реакцию «вулканчик») с образованием рыхлого зеленого порошка.

4. Окислительную способность дихромат-иона подтвердить реакцией с нитритом натрия: растворить небольшое количество продукта в воде, подкислить раствор разбавленной серной кислотой и прилить раствор нитрита натрия. Отметить появление сине-зеленой окраски раствора.

### 5.3.5. Получение гидрата оксалата калия

*Реактивы и оборудование:*

1. Щавелевая кислота дигидрат;
2. Карбонат калия;
3. Фенолфталеин;
4. Фарфоровая чашка;
5. Два термостойких стакана;
6. Стеклоанная воронка с укороченной трубкой;
7. Колба Бунзена;
8. Воронка Бюхнера.

В фарфоровой чашке приготовить раствор из 50 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 110 мл воды, нагретой до  $80^\circ\text{C}$ . В полученный раствор вносят  $\text{K}_2\text{CO}_3$  малыми порциями при перемешивании до слабо щелочной реакции на фенолфталеин (расход карбоната калия составляет порядка 65 г). Затем проводят горячее фильтрование раствора. Фильтрат упаривают при  $80^\circ\text{C}$  на водяной бане до образования пленки кристаллов и охлаждают до  $20^\circ\text{C}$ . Выпавшие кристаллы фильтруют на воронке Бюхнера, промывают 5 мл холодной воды и сушат при комнатной температуре.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — бесцветные прозрачные кристаллы, при потере кристаллизационной воды становятся непрозрачными.

2. С помощью универсальной индикаторной бумаги установить реакцию среды в насыщенном растворе полученного продукта (рН раствора должен соответствовать 8).



3. Небольшую порцию полученного продукта растворить в воде. Раствор подкислить несколькими каплями разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и добавлять по каплям раствор  $\text{KMnO}_4$  до его обесцвечивания и выделения углекислого газа.

4. Качественная реакция на катион калия: к 1–2 мл раствора полученного продукта добавить несколько капель уксусной кислоты и прилить равный объем раствора  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Отметить образование желтого осадка.

### 5.3.6. Получение метаванадата аммония

*Реактивы и оборудование:*

1. Оксид ванадия (V);
2. Карбонат натрия;
3. Хлорид аммония;
4. Два термостойких стакана;
5. Стеклянная воронка;
6. Колба Бунзена;
7. Воронка Бюхнера.

В стакане емкостью 400 мл растворяют при нагревании 17.5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 125 мл воды. При температуре кипения вносят небольшими порциями 25 г  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Когда прекратится выделение  $\text{CO}_2$ , образовавшуюся суспензию фильтруют несколько раз через один и тот же фильтр до тех пор, пока фильтрат не станет прозрачным. Полученный светло-желтый фильтрат нагревают до  $60^\circ\text{C}$  и в горячий раствор вносят 75 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 125 мл воды. Раствор сразу мутнеет, и его оставляют на несколько часов для созревания осадка. Выпавшие кристаллы фильтруют на воронке Бюхнера, промывают водой, этиловым спиртом и сушат на воздухе.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — белые или светло-желтые кристаллы, малорастворимые в воде.

2. К 3–4 каплям раствора полученного продукта добавить 3–4 капли раствора хлорида бария (или нитрата серебра). Наблюдать выпадение желтого осадка.

3. К 1–2 мл насыщенного раствора продукта добавить 2 мл концентрированного раствора  $\text{NaOH}$ , а затем прилить 1 мл 30%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Отметить появление сине-фиолетовой окраски раствора в результате образования  $\text{Na}_3[\text{V}(\text{O}_2)_4]$ .



4. Обнаружение катиона аммония: к 1–2 мл раствора продукта добавить 2–3 капли реактива Несслера. Наблюдать образование характерного красно-бурого осадка.

### 5.3.7. Получение гидрата ацетата меди (II)

*Реактивы и оборудование:*

1. Сульфат меди (II) пентагидрат;
2. Карбонат натрия;
3. 24%-ный раствор аммиака;
4. Ледяная уксусная кислота;
5. Три термостойких стакана;
6. Фарфоровая чашка;
7. Водяная баня;
8. Колба Бунзена;
9. Воронка Бюхнера.

Готовят 6%-ный раствор сульфата меди, нагревают до 60°C и добавляют при энергичном перемешивании горячий (60°C) 6,5%-ный раствор карбоната натрия, объем которого в 2 раза меньше, чем объем раствора сульфата меди.

Осадку дают отстояться, жидкость сливают и промывают горячей водой путем декантации до удаления сульфат-ионов. Затем осадок промывают 2–3 раза водой, содержащей аммиак (к 150 мл воды добавляют 1 мл 24%-ного раствора аммиака), и еще несколько раз чистой водой. Каков состав полученного осадка? Почему смешивают горячие растворы?

В фарфоровую чашку наливают 10–12%-ный раствор уксусной кислоты, нагревают до 60°C и к нему постепенно добавляют полученный осадок.

Раствор фильтруют. Фильтрат упаривают под тягой на водяной бане до начала кристаллизации и потом охлаждают. Почему упаривание фильтрата нужно вести под тягой?

Выпавшие кристаллы фильтруют на воронке Бюхнера, промывают небольшими порциями холодной воды и сушат при комнатной температуре на воздухе или при 40–50°C в сушильном шкафу. Маточные растворы упаривают, добавляя перед кристаллизацией небольшое количество 25%-ного раствора уксусной кислоты (зачем?), и получают еще некоторое количество соли.



#### *Идентификация продукта:*

1. Продукт — темные голубовато-зеленые кристаллы моноклинной системы или мелкокристаллический порошок,  $\rho = 1,882 \text{ г/см}^3$ ). Реактив растворим в воде и в этиловом спирте. Выше  $100^\circ\text{C}$  теряет кристаллизационную воду.

2. Растворить несколько кристалликов продукта в дистиллированной воде. Поместить в полученный раствор гранулу цинка и оставить на 2–3 минуты. Наблюдать образование слоя меди.

3. К насыщенному раствору продукта добить несколько капель раствора серной кислоты. Наблюдать образование слабой кислоты, пары которой имеют характерный запах.

4. Тщательно очистить нихромовую проволочку — смочить ее в растворе соляной кислоты и прокалить в пламени спиртовки до полного исчезновения окраски пламени. Ушком раскаленной проволочки прикоснуться к кристаллам полученной соли и внести ее в пламя. Наблюдать зеленое окрашивание пламени ионами  $\text{Cu}^{2+}$ .

### **5.3.8. Получение иодоводородной или бромоводородной кислот**

Ионнообменное получение HI и HBr из их солей — экономичный и практически важный процесс, так как свойства бромоводорода и иодоводорода делают невозможным их получение из солей действием концентрированной серной кислоты подобно получению хлороводорода.

Для получения кислот предпочтителен катионообменный вариант синтеза, в котором участвуют катионит в H-форме и соль, образованная целевой кислотой. Условием эффективного проведения процесса является соотношение  $K_{\text{HA}} > 1$ . Оно достигается при  $K_{\text{HX}} < K_{\text{RH}}$ , где  $K_{\text{HA}}$  и  $K_{\text{RH}}$  — константы кислотной диссоциации кислоты и смолы. Таким образом, синтез кислот целесообразно проводить на сильноосновном катионите и при использовании соли, катион которой стоит правее  $\text{H}^+$  в лиотропном ряду (это условие соблюдается практически для всех катионов, кроме  $\text{Li}^+$ ).

#### *Реактивы и оборудование:*

1. Катионит КУ-2 (сополимер стирола и дивинилбензола, функциональные группы  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $E_c = 4,8\text{--}5,0 \text{ мэкв/г}$ ).

2. Бромид (иодид) калия;

3. 3 М раствор соляной кислоты;

4. Раствор метилоранжа;

5. 0,1 М. раствор гидроксида натрия;





6. Раствор  $\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  (или  $\text{K}[\text{SbOH}_6]$ ).
7. Роданид аммония или калия;
8. Четыре термостойких стакана;
9. Бюретка или колонка.

### ***Порядок выполнения работы***

#### *1. Подготовка ионита.*

Залить водой или разбавленным 0,1 М раствором  $\text{HCl}$  10–15 г сухой ионообменной смолы, оставить набухать в течение часа. Затем набухшую смолу перенести в колонку (в качестве колонки можно использовать бюретку на 25 мл). Переносить смолу в колонку следует вместе с водой, при этом смола оседает в колонке плотным слоем (избыток воды сливается через нижний кран бюретки). При заполнении и в процессе работы колонки следует следить за тем, чтобы слой жидкости в ней всегда был выше слоя смолы.

После заполнения колонки необходимо перевести смолу в  $\text{H}$ -форму. Для этого через колонку следует пропустить не менее 200 мл 3М раствора  $\text{HCl}$  (количество пропущенной кислоты в 3 раза превышает обменную емкость смолы, заполняющей колонку). Скорость протекания раствора 1 мл/мин. Поскольку при производстве смолы могут быть загрязнены ионами железа (III), последние порции фильтрата следует проверить на присутствие иона  $\text{Fe}(\text{III})$  (реакция с роданид-ионом). Если реакция на ион  $\text{Fe}(\text{III})$  положительна, то следует продолжить пропускание  $\text{HCl}$  через колонку до отрицательной реакции на данный катион. Затем через колонку быстро пропускают воду для вытеснения оставшегося в межзерновом пространстве раствора кислоты (до получения отрицательной реакции фильтрата по метилоранжу на катион  $\text{H}^+$ ). Эту операцию можно проводить быстро, так как она не связана со скоростью установления ионообменного равновесия.

#### *2. Получение кислоты.*

Через колонку пропускать 0,5 М раствор  $\text{KI}$  ( $\text{NaBr}$ ) со скоростью не более 1 мл/мин (общий объем раствора 100 мл). Фильтрат собирать в приемник, содержащий метилоранж, до появления красной окраски, затем заменить приемник и собирать фильтрат до проскока катиона  $\text{K}^+$  (или  $\text{Na}^+$ ).

Полный объем пропущенного через колонку раствора определяется по уравнению:

$$V_{\pi} = V_0 + V_{\text{АХ}},$$



где  $V_0$  — объем раствора, пропущенного до начала выхода кислоты,  $V_{AX}$  — объем полученной кислоты AX. Обычно  $V_{п} > 3V_0$ . Для определения проскока катиона проводят пробы на катион в отдельных порциях фильтрата. Первую пробу на проскок следует делать после протекания  $V = 3V_0$ , затем при  $V = 4V_0$ , дальнейшую проверку на проскок следует делать через каждые 2–3 мл.

3. *Определение выхода продукта реакции.*

1. Определить объем и массу полученной кислоты  $V_{AX}$ .
2. Определить концентрацию полученной кислоты  $C_{AX}$ . Для этого 2 мл фильтрата оттитровать 0,1 М раствором NaOH в присутствии метилоранжа.
3. Вычислить количество полученной кислоты  $Q'_{AX} = C_{AX} \times V_{AX}$ .
4. Рассчитать эффективность процесса  $\gamma$  по формуле:

$$\gamma = \frac{Q_{AX}}{gE_c},$$

где  $g$  — масса сухой смолы, заполняющей колонку;  $E_c$  — удельная обменная емкость смолы.

## 5.4. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

### В а р и а н т 1

1. Какова роль водного раствора аммиака при синтезе пероксида бария?
2. Почему при действии сильной кислоты на тетраборат натрия выпадает ортоборная, а не тетраборная кислота.
3. Определение и классификация ионитов.

### В а р и а н т 2

1. Особенности ионообменных методов синтеза.
2. Почему пероксид бария нужно хранить в отсутствие контакта с воздухом? Напишите уравнение реакции.
3. Можно ли сушить борную кислоту при 70°C и выше?

### В а р и а н т 3

1. Какой продукт получится, если в ходе синтеза дихромата аммония взять избыток раствора аммиака? Напишите уравнение соответствующей реакции.



2. Напишите уравнение реакции получения ортоборной кислоты, а также уравнения реакций, позволяющих провести идентификацию этого вещества.

3. Структура ионитов.

#### В а р и а н т 4

1. Почему кристаллы  $\text{CrO}_3$  собирают на фильтре Шотта, а не на воронке Бюхнера с вложенным бумажным фильтром?

2. Почему в ходе синтеза оксалата калия необходимо добавлять  $\text{K}_2\text{CO}_3$  небольшими порциями?

3. Лиотропные ряды.

#### В а р и а н т 5

1. Напишите уравнение реакции получения оксалата калия, а также уравнения реакций, позволяющих провести идентификацию этого вещества.

2. Можно ли для получения оксида хрома (VI) вместо дихромата калия взять хромат калия или дихромат натрия?

3. Предложите методику ионообменного синтеза  $\text{HBr}$  из  $\text{LiBr}$ . Почему нельзя использовать обменную реакцию соли с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

#### В а р и а н т 6

1. Для каких целей в лаборатории можно использовать маточный раствор, оставшийся после отделения кристаллов оксида хрома (VI)?

2. Будет ли гидрат оксалата калия при сушке и прокаливании менять свой химический состав?

3. Природа основы ионитов.

#### В а р и а н т 7

1. Почему водные растворы  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  быстро желтеют?

2. Будет ли метаванадат аммония при прокаливании на воздухе менять свой химический состав?

3. Физические формы ионитов.

#### В а р и а н т 8

1. Можно ли синтезировать пероксид бария в кислой среде? Почему?

2. Почему нельзя сушить оксид хрома (VI) этанолом?

3. Динамика ионного обмена.



### В а р и а н т 9

1. На чем основана регенерация задымленного воздуха пероксидом натрия? Написать уравнение реакции.
2. Возможна ли реакция между борной кислотой и раствором аммиака?
3. Статика ионного обмена.

### В а р и а н т 10

1. Через раствор хромата калия (находящийся в отдельных колбах) пропускают газы: аммиак, диоксид углерода, сероводород, диоксид серы, хлор, водород, диоксид азота, фосфин. Написать уравнение протекающих реакций.
2. Вычислите рН сентимольного раствора борной кислоты.
3. Влияние скорости протока электролита на эффективность ионного обмена.

### В а р и а н т 11

1. Сколько граммов дихромата аммония необходимо нагреть для получения 2,8 л азота (н.у.)?
2. Влияние длины колонки на эффективность ионного обмена.
3. рН какого раствора выше: сульфата или ацетата меди? Почему?

### В а р и а н т 12

1. Рассчитайте массу карбоната гидроксомеди (II) необходимую для получения 5,6 л углекислого газа. Какое твердое вещество остается после прокаливании малахита?
2. При добавлении бесцветного раствора иодида калия к бесцветному раствору перхлората ртути (II) выпадает вначале осадок, который потом растворится в избытке иодида калия? Составьте уравнения реакций.
3. Предложите методику ионообменного синтеза  $\text{CaI}_2$  из  $\text{NaI}$ .

### В а р и а н т 13

1. Перечислите смеси, используемые в лаборатории для мытья посуды.
2. В сернокислый раствор дихромата калия добавили этанол и прокипятили. Какое вещества выпадет из раствора после упаривания и последующего охлаждения? Составьте уравнения реакции.
3. Опишите идеальный процесс ионного обмена.



#### В а р и а н т 14

1. Почему в воде лучше растворим сульфид бария и не растворим сульфид ртути (II), тогда как сульфат ртути лучше растворим по сравнению с сульфатом бария?
2. Сколько граммов дихромата аммония надо нагреть, чтобы получить 0,2 л азота (н.у.)?
3. Как влияет температура на эффективность ионного обмена?

#### В а р и а н т 15

1. Какие продукты могут образовываться при барботировании через известковую воду следующих газов: диоксид углерода, сероводород, хлор? Составьте уравнения реакций.
2. Предложите методику синтеза гидроксида алюминия. Какие продукты образуются, если:
  - 1) к хлориду алюминия прилить щелочь,
  - 2) если к щелочи прилить хлорид алюминия?
3. Как влияет размер зерен на эффективность ионного обмена?



---

## Глава 6

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИНТЕЗЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

---

#### 6.1. ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Получение неорганических веществ, основанное на окислительно-восстановительных реакциях, имеет большое значение в препаративной химии. С помощью окислительно-восстановительных реакций можно получать простые и сложные вещества.

В лаборатории для синтеза соединений в качестве окислителей используются: а) простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью, например,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ; б) вещества, в которых атом металла находится в высшей степени окисления ( $Pb^{+4}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Ti^{+3}$  и т. п.), например, оксиды металлов  $PbO_2$ ; в) вещества, в которых кислотообразующий атом аниона находится в высшей или промежуточной степени окисления, например,  $(N^{+5}O_3)^-$ ,  $(S^{+6}O_4)^{2-}$ ,  $(Cl^{+5}O_3)^-$ ,  $(Cr_2^{+6}O_7)^{2-}$ ,  $(Mn^{+7}O_4)^-$ . Нередко в синтезе применяются хлорноватая кислота, хлораты, гипохлориты и гипобромиты натрия и калия, хлорная известь. При этом нужно помнить, что растворы кислот, как правило, являются более сильными окислителями, чем растворы их солей, причем окислительная активность первых тем выше, чем больше концентрация кислоты; г) пероксидные соединения, в которых атом кислорода находится в формальной степени окисления  $-1$ , например, пероксиды металлов  $Na_2O_2$ ,  $BaO_2$ , пероксодисерная кислота и ее соли.

В качестве восстановителей в неорганическом синтезе применяются: а) простые вещества, атомы которых обладают малой электроотрицательностью (металлы главных подгрупп I и II групп, а также некоторые другие металлы —  $Al$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Sn$ ,  $Cr$ ); б) вещества с простыми анионами, например,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ , и сложными, в которых центральный атом не имеет максимальной степени окисления, например  $(N^{+3}O_2)^-$ ,  $(S^{+4}O_4)^{2-}$ ; в) вещества, в которых элемент катиона проявляет низшую положительную степень окисления, например,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ; г) некоторые вещества при высокотемпературных синтезах, например,  $C$ ,  $CO$ ,  $H_2$ .



Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями (при действии более активного, чем они, восстановителя), так и восстановителями (при действии более активного, чем они, окислителя). Такими свойствами обладают  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ , сульфиты и нитриты,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ .

Условием протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение электродвижущей силы системы:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Ox}} - E^0_{\text{Red}} > 0.$$

Поэтому для определения пригодности использования того или иного соединения в качестве окислителя или восстановителя в окислительно-восстановительном синтезе в водных растворах используют значения стандартных электродных потенциалов  $E^0$ . При этом вещество с большим электродным потенциалом является окислителем по отношению к веществу с меньшим потенциалом. При условиях, отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы  $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$  определяется по уравнению Нернста.

Как уже отмечалось ранее, термодинамическим условием протекания любого химического процесса является отрицательное значение изменения энергии Гиббса,  $\Delta G^0 < 0$ . Поскольку взаимосвязь между термодинамической функцией  $\Delta G^0$  и  $\Delta E^0$  гальванического элемента, составленного из двух окислительно-восстановительных систем, выражается формулой:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

(где  $n$  — число электронов, участвующих в суммарном окислительно-восстановительном процессе), то результат оценки возможности протекания процесса по величинам  $\Delta G^0$  и  $\Delta E^0$  окислительно-восстановительной реакции должен быть одинаков. Используя значение  $\Delta E^0$ , можно рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, исходя из формулы

$$K = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,059}}.$$

Величина константы равновесия позволяет достаточно точно оценить возможность протекания окислительно-восстановительной реакции слева направо. Принято считать, что если  $K < 10^{-5} \div 10^{-6}$ , то реакция практически не протекает, то есть выход продуктов реакции минимален. Если  $K > 1$ , то реакция протекает при максимальном выходе продуктов.



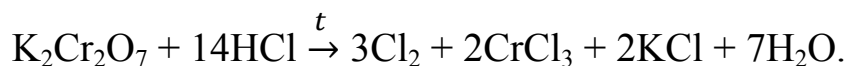
## 6.2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НА ПРОТЕКАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Эффективность протекания окислительно-восстановительной реакции, как было показано, определяется термодинамическим состоянием системы. Одним из наиболее важных факторов является температура, которую необходимо поддерживать на определенном уровне для успешного проведения синтеза. Роль температурного фактора прослеживается при анализе, как уравнения Нернста, так и выражения для свободной энергии Гиббса. Так, реакция диспропорционирования хлора в зависимости от температуры протекает по-разному:

в холодном растворе  $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;

при нагревании  $3\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH} \xrightarrow{t} 2\text{NaClO}_3 + 5\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Влияние температуры на протекание окислительно-восстановительных реакций зависит от теплового эффекта процесса. Например, при  $25^\circ\text{C}$  в кислой среде электродные потенциалы пар  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  имеют одинаковое значение ( $E^0 = 1,36 \text{ В}$ ). В стандартных условиях дихромат калия не взаимодействует с соляной кислотой ( $\Delta H^0 = 500 \text{ кДж/моль}$ ), но при нагревании между этими веществами протекает реакция с выделением хлора:



Поскольку взаимодействие сопровождается поглощением теплоты, то повышение температуры в совокупности с процессом удаления газообразного хлора из сферы реакции ( $\Delta S^0 > 0$ ) приводит к смещению равновесия вправо.

При рассмотрении окислительно-восстановительных реакций необходимо учитывать кинетические факторы. Скорость химической реакции, как известно, зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора в системе. Так, например, значение  $\Delta E^0$  реакции

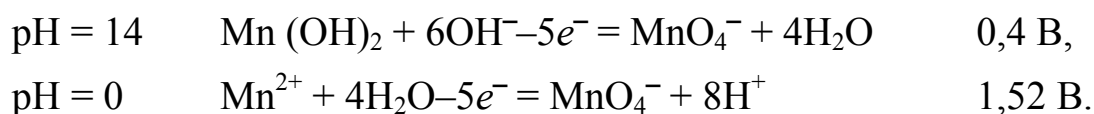


составляет  $+1,4 \text{ В}$ , однако выделение газообразного NO практически не происходит из-за крайне малой скорости этой реакции. Когда реакция протекает с участием концентрированной азотной кислоты, на поверхности железа образуется прочная пленка продуктов реакции, и процесс также не идет из-за кинетических затруднений.



Следует отметить, что влияние температуры на окислительно-восстановительные реакции, протекающие в водном растворе, невелико, так как водные растворы существуют в узком температурном интервале и эффективность реакции обусловлена скорее изменением ее скорости. Еще в меньшей степени оказывает влияние изменение давления.

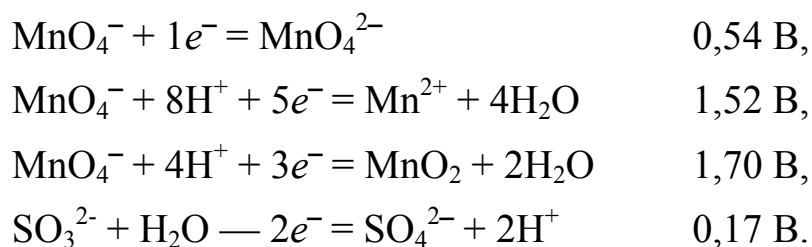
Наиболее важным фактором, оказывающим влияние на протекание окислительно-восстановительных реакций, является кислотность среды (концентрация  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ионов). Например, процессы с участием соединений марганца (II) в зависимости от pH среды характеризуются следующими значениями стандартных электродных потенциалов:



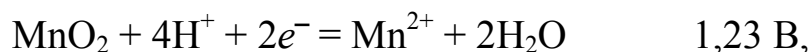
Причина такого изменения потенциала состоит в том, что в кислом растворе происходит превращение ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_4^-$ , а в щелочном растворе форма существования двухвалентного марганца изменяется, и окислению подвергается малорастворимый гидроксид  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

Изменение соотношения концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ -ионов часто существенно изменяет окислительную или восстановительную способность вещества. Одна из причин состоит в усилении окислительной способности соединений (особенно кислородсодержащих) с увеличением концентрации  $\text{H}^+$ -ионов. Восстановительная способность веществ в водных растворах, как правило, наиболее эффективно проявляется в щелочных средах.

Кислотность среды оказывает существенное влияние на механизм протекания окислительно-восстановительного процесса. Так, рассматривая реакцию восстановления перманганат-ионов сульфит-анионами в кислой среде при  $\text{pH} = 0$ , необходимо сравнить электродные потенциалы всех полуреакций, а именно:



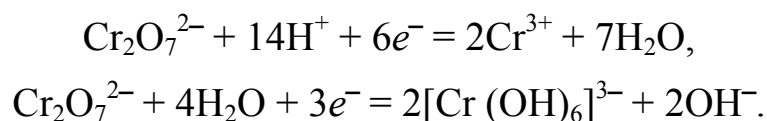
Отсюда видно, что наибольшее значение  $\Delta E^0 = 1,53 \text{ В}$  реакции соответствует восстановлению  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{MnO}_2$ . Однако в кислом растворе в присутствии сульфит-ионов оксид  $\text{MnO}_2$  не устойчив:



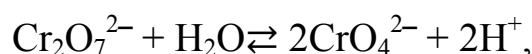
и  $\Delta E^0$  этой реакции составляет 1,06 В. Поэтому данную реакцию учитывать не следует, и становится очевидным, что в кислом растворе  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ .

При проведении синтезов на основе окислительно-восстановительных реакций для создания кислой среды обычно используют разбавленную серную кислоту. Для обеспечения щелочной среды прибавляют гидроксид натрия или калия.

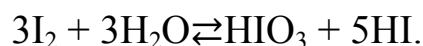
Влияние среды на характер окислительно-восстановительных реакций проявляется и в том, что некоторые элементы в одной и той же степени окисления в разных средах образуют соединения различных форм, например:



Кроме того, между дихромат- и хромат-ионами существует равновесие



которое нельзя не учитывать при проведении окислительно-восстановительного синтеза. В ряде случаев, меняя характер среды, можно изменять направление процесса. Например, в щелочной среде реакция:



идет в прямом, а в кислой — в обратном направлении.

При проведении синтеза веществ на основе окислительно-восстановительных реакций в водных растворах необходимо учитывать, что вода, как реакционная среда сама обладает окислительными и восстановительными свойствами. Выделение кислорода из нейтральных водных растворов должно происходить при действии окислителей, имеющих электродный потенциал  $E^0 > 0,80$  В, водород должен выделяться при действии на воду восстановителей, имеющих  $E^0 < -0,41$  В.

Таким образом, для правильного проведения синтеза на основе окислительно-восстановительных реакций необходимо проанализировать вероятность протекания выбранной реакции с наибольшей скоростью и хорошим практическим выходом, а также определить оптимальные условия проведения синтеза и рациональный способ очистки продуктов синтеза.



### **6.3. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ СИНТЕЗОВ**

Работу с концентрированными кислотами и твердыми щелочами следует проводить под тягой в защитных очках.

Не следует допускать попадания на кожу концентрированных растворов кислот и щелочей.

Прокаливание и сплавление проводятся в фарфоровом тигле в муфельной печи. Запрещается растворять в воде горячий сплав, растворение проводится только после его охлаждения.

Реакции с выделением хлора проводятся в вытяжном шкафу.

### **6.4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**

#### **6.4.1. Получение иода из лабораторных остатков**

*Реактивы и оборудование:*

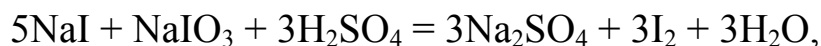
1. Лабораторные остатки;
2. Кристаллическая сода;
3. 20%-ная серная кислота;
4. Медная стружка;
5. Концентрированная азотная кислота;
6. Насыщенный раствор дихромата калия;
7. Фарфоровая чашка;
8. Песчаная баня;
9. Колба Вюрца;
10. Капельная воронка со шлифом;
11. Водяная баня;
12. Холодильник Либиха;
13. Стеклянная воронка;
14. Термостойкий стаканчик (50 мл);
15. Сосуд для проведения возгонки иода.

*Способ 1.*

Лабораторные остатки иода обработайте в фарфоровой чашке избытком кристаллической соды, выпарите и осторожно нагрейте на песчаной бане до тех пор, пока масса не станет белой. К холодному сухому остатку прибавьте раствор серной кислоты до получения кислореакции смеси. Через полученный раствор пропускайте оксиды азота (работу проводить под тягой!). Оксиды азота получают действи-



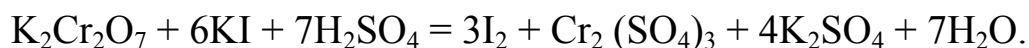
ем концентрированной азотной кислоты на металлическую медь и направляют в фарфоровую чашку с йодными остатками, при этом происходят следующие реакции:



После окончания реакций в чашке образуется свободный йод, который промывают холодной водой и сушат в эксикаторе над серной кислотой или хлоридом кальция. Для окончательной очистки полученного йода можно использовать метод возгонки.

#### *Способ 2.*

Этот способ основан на окислении иодид-ионов дихроматом калия в кислой среде:



Поместите в стакан 300–400 мл иодных остатков и нейтрализуйте сухим  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ . Затем раствор упарьте в фарфоровой чашке до 100 мл. Полученную смесь перенесите в колбу, подкислите серной кислотой до кислой реакции по индикатору и прибавьте 20–25 мл той же кислоты. В отдельном сосуде приготовьте насыщенный при 20°C раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . К иодным остаткам прибавьте 30–40 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Закройте колбу и оставьте на 5–6 часов. Выпадает осадок иода. Раствор над осадком слейте, а иод отфильтруйте через стеклянный фильтр. Кристаллы промойте 2–3 раза холодной водой и высушите в эксикаторе. При необходимости сухой йод подвергают возгонке.

#### *Идентификация продукта:*

1. Продукт — хрупкие темно-серые с металлическим блеском ромбические кристаллы.

2. В сухую пробирку поместите кристаллик иода и закройте ватным тампоном. Нагрейте слегка дно пробирки и наблюдайте фиолетовые пары иода.

3. Поместите несколько кристалликов иода в пробирку, прилейте 1–2 мл дистиллированной воды и взболтайте. Слейте с кристалликов воду в другую пробирку и прилейте к ней 2–3 капли раствора крахмала. Наблюдайте характерное синее окрашивание. К нерастворившейся части иода прилейте немного раствора иодида калия и взболтайте. Отметьте растворение иода в присутствии KI.





#### 6.4.2. Получение меди из пентагидрата сульфата меди (II)

*Реактивы и оборудование:*

1. Сульфат меди (II) пентагидрат;
2. Цинковая пыль;
3. 10%-ная соляная кислота;
4. Фарфоровая чашка;
5. Воронка Бюхнера.

В фарфоровую чашку с насыщенным при обычной температуре раствором сульфата меди добавьте цинковую пыль. Добавление необходимо закончить, когда раствор, нагретый до 80°C, приобретет светло-голубой цвет. Осадок промойте декантацией и добавьте к нему при перемешивании 10%-ную соляную кислоту до прекращения выделения водорода. Осадок снова промойте и отфильтруйте на воронке Бюхнера.

*Идентификация продукта:*

1. Порошкообразная медь — темно-красного цвета,  $\rho = 8,94 \text{ г/см}^3$ . Нерастворима в разбавленных соляной и серной кислотах.

2. К небольшой порции полученного продукта прилейте 1–2 мл азотной кислоты. Наблюдайте растворение меди, образование голубого раствора и выделение газа.

3. К небольшой порции полученного продукта прилейте 1–2 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдайте растворение меди, образование серо-голубого раствора и выделение газа с характерным запахом.

4. К небольшой порции полученного продукта прилейте водный раствор аммиака. Отметьте образование соединения характерного василькового цвета.

#### 6.4.3. Получение иодистого азота

*Реактивы и оборудование:*

1. Кристаллический иод;
2. Концентрированный раствор аммиака;
3. Этиловый спирт;
4. Фарфоровая чашка;
5. Фарфоровая ступка;
6. Пипетка;
7. Складчатый фильтр;
8. Воронка;



#### 9. Стакан.

В фарфоровую чашку поместите 0,05 г сублимированного растертого в виде тонкого порошка иода и залейте его 1 мл концентрированного раствора аммиака.

**Внимание!** Большие количества исходных веществ брать категорически запрещается!

Между иодом и аммиаком происходит следующая реакция:



Содержимое чашки время от времени перемешивайте. Через 30 мин образовавшийся коричневый осадок иодистого азота перенесите на складчатый фильтр, промойте небольшим количеством воды, затем для удаления непрореагировавшего иода промойте спиртом и опять водой для удаления следов спирта. Фильтр с влажным иодистым азотом слегка подсушите при температуре не выше 40–45°C. Когда бумага подсохнет, прикосновением длинной деревянной указки взорвите продукт на фильтре.

*Примечание.* При демонстрации взрывчатых свойств иодистого азотарекомендуется влажный фильтр поместить на перевернутую коробку. В этом случае звук взрыва будет более громким.

*Идентификация продукта:*

Продукт — ромбические кристаллы темно-коричневого цвета,  $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$ . Разлагается при комнатной температуре. Реагирует с водой. Нерастворим в спирте.

### 6.4.4. Получение иодида аммония

*Реактивы и оборудование:*

1. Кристаллический иод;
2. 10%-ный раствор аммиака;
3. 3%-ный раствор пероксида водорода;
4. Фарфоровая ступка;
5. Колба Вюрца;
6. Капельная воронка;
7. Термостойкий стакан;
8. Стеклянная воронка;
9. Коническая колба;
10. Водяная баня;



11. Фарфоровая чашка;

12. Воронка Бюхнера.

В колбу Вюрца со шлифом насыпьте растертый в порошок иод и с помощью капельной воронки обработайте его 10%-ным раствором аммиака. Вещества берут в таком соотношении, чтобы на каждый моль иода приходилось 4 моль аммиака. Затем в капельную воронку наливают такое количество пероксида водорода ( $\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$ ), чтобы на 1 моль иода приходилось 0,7 моль пероксида водорода. Раствор пероксида водорода добавляйте в реакционную смесь по каплям. Если, после того как прекратится выделение газа, содержащийся в колбе раствор будет желтого цвета, добавьте еще небольшой избыток пероксида водорода и прокипятите раствор. После исчезновения окраски раствор отфильтруйте, фильтрат упарьте на водяной бане до появления пленки, периодически добавляя к нему небольшими порциями 10%-ный раствор аммиака. После охлаждения выпавшие кристаллы отделите на воронке Бюхнера и высушите между листами фильтровальной бумаги.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — бесцветные, иногда слегка желтоватые, очень гигроскопичные кристаллы кубической системы,  $\rho = 2,514 \text{ г/см}^3$ . Очень хорошо растворим в воде ( $S = 62,8 \text{ г/100 г воды при } 20^\circ\text{C}$ ) и в этиловом спирте ( $S = 20 \text{ г/100 г воды при } 20^\circ\text{C}$ ). Водный раствор быстро разлагается на свету, окрашиваясь в желтый цвет.

2. Растворите в 1 мл дистиллированной воды несколько кристалликов продукта, прибавьте избыток реактива Несслера. Наблюдайте образование бурого осадка или окрашивание раствора.

3. Растворите в 1 мл дистиллированной воды несколько кристалликов продукта, прибавьте 2–3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдайте образование светло-желтого осадка  $\text{AgI}$ .

4. Поместите несколько кристалликов продукта в сухую пробирку и нагрейте ее в пламени спиртовки. Наблюдайте образование фиолетовых паров иода и характерный запах аммиака.

#### **6.4.5. Получение иодида калия**

*Реактивы и оборудование:*

1. Железные опилки;
2. Кристаллический йод;
3. 25%-ный раствор карбоната калия;
4. Лед;
5. Две конические колбы;



6. Фарфоровая чашка;
7. Водяная баня;
8. Воронка Бюхнера.

В коническую колбу насыпьте железные опилки и рассчитанное по уравнению реакции количество кристаллического иода. К смеси добавьте воду (20 масс. частей воды на 1 масс. часть железа). Смесь слабо нагрейте до полного растворения иода и оставьте на 30 мин. После этого с непрореагировавшего железа слейте раствор в другую колбу и нагрейте до кипения. В кипящий раствор постепенно прилейте рассчитанное количество 25%-ного раствора карбоната калия.

Реакционную смесь нагрейте до отсутствия в прозрачной пробе раствора ионов железа. Объем раствора должен поддерживаться постоянным. По окончании реакции раствор отделите от осадка и упарьте на водяной бане до образования кристаллической пленки. Раствор охладите до  $0^{\circ}\text{C}$ . Полученные кристаллы отделите на воронке Бюхнера и высушите в сушильном шкафу.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — прозрачные или матовые кристаллы кубической формы, устойчивы на воздухе,  $\rho = 3,115 \text{ г/см}^3$ . При  $686^{\circ}\text{C}$  соль плавится, затвердевая при охлаждении в кристаллическую массу с перламутровым блеском. Иодид калия хорошо растворим в воде ( $S = 56,2 \text{ г/100 г воды при } 20^{\circ}\text{C}$ ) с поглощением тепла. Водный раствор на свету желтеет. Растворим в этиловом спирте ( $S = 14,3 \text{ г/100 г спирта при } 20^{\circ}\text{C}$ ) и в ацетоне. Горячий спирт растворяет очень большое количество KI, после охлаждения последний осаждается в виде игл.

2. Растворите несколько кристалликов продукта в 2 мл воды, прибавьте 0.5 мл 1 М раствора серной кислоты, 0.5 мл органического растворителя ( $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$ ) и по каплям при сильном встряхивании хлорную воду. Наблюдайте окрашивание органического слоя в малиновый цвет.

3. Тщательно очистите нихромовую проволочку, для чего смочите ее в растворе  $\text{HCl}$  и прокалите в пламени спиртовки до полного исчезновения окраски пламени. Ушком раскаленной проволочки прикоснитесь к кристаллам полученной соли и внесите ее в пламя. Наблюдайте фиолетовое окрашивание пламени ионами  $\text{K}^+$ .

4. Растворите несколько кристалликов продукта в 2 мл воды, подкислите раствор уксусной кислотой, после чего прибавьте 1 мл раствора  $\text{NaNO}_2$  и нагрейте. Проверьте образование иода с помощью раствора крахмала.



#### 6.4.6. Получение иодата калия

*Реактивы и оборудование:*

1. Гидроксид калия;
2. Кристаллический иод;
3. Этиловый спирт;
4. Фарфоровая ступка;
5. Фарфоровая кружка или стакан;
6. Термостойкий стакан;
7. Воронка Бюхнера.

Реакция идет по следующему уравнению:



Рассчитайте количество исходных веществ для получения 20 г иодата калия. Приготовьте в фарфоровом стакане 40%-ный раствор гидроксида калия и к нему постепенно, порциями, добавьте при перемешивании (до обесцвечивания раствора) рассчитанное количество измельченного иода. Полученный прозрачный раствор нагрейте до кипения и поставьте на кристаллизацию при 15–20°C. Выпавший осадок иодата калия отфильтруйте и промойте спиртом.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — бесцветные матовые или молочно-белые кристаллы кубической формы,  $\rho = 3,89 \text{ г/см}^3$ . Реактив плавится при 560°C, при более высокой температуре разлагается с выделением кислорода. Растворим в воде ( $S = 7 \text{ г/100 г воды при } 20^\circ\text{C}$ ). Реакция раствора нейтральна. Нерастворим в этиловом спирте. Сильный окислитель.

2. К 1–2 каплям раствора, содержащего синтезированный продукт, добавьте 5–6 капель KI и 2–3 капли 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Раствор буреет из-за выделения  $\text{I}_2$ . При добавлении крахмала появляется синяя окраска.

3. К 2–3 каплям раствора, содержащего синтезированный продукт, добавьте по 1 капле 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и крахмала. Раствор синеет. Продолжайте добавлять раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до обесцвечивания анализируемого раствора.

#### 6.4.7. Получение тиосульфата натрия

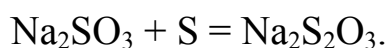
*Реактивы и оборудование:*

1. Сера;
2. Сульфит натрия;



3. Этиловый спирт;
4. Фарфоровая ступка;
5. Воронка;
6. Круглодонная колба со шлифом;
7. Воздушный холодильник;
8. Колбонагреватель;
9. Фарфоровая чашка;
10. Коническая колба;
11. Воронка Бюхнера.

В круглодонную колбу с обратным воздушным холодильником с помощью воронки поместите суспензию, приготовленную из 3,5 г мелко растертой в ступке серы, смоченной спиртом, 25,0 г сульфита натрия и 50 мл воды. Содержимое колбы вскипятите с помощью колбонагревателя и поддерживайте кипение до тех пор, пока сера не перестанет растворяться. При этом образуется тиосульфат натрия в соответствии с уравнением реакции:



Горячий раствор быстро отфильтруйте, фильтрат либо сконцентрируйте упариванием до кристаллизации, либо вылейте в кристаллизатор и оставьте медленно кристаллизоваться. Кристаллы отделите на воронке Бюхнера и высушите между листами фильтровальной бумаги.

*Идентификация продукта:*

1. Вещество выделяется в виде кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , который представляет из себя большие прозрачные кристаллы моноклинной системы в виде призм,  $\rho = 1,715 \text{ г/см}^3$ . На воздухе устойчиво. При  $56^\circ\text{C}$  плавится в кристаллизационной воде, а при  $100^\circ\text{C}$  обезвоживается. При прокаливании разлагается. Сильными кислотами разлагается с выделением серы и  $\text{SO}_2$ . Хорошо растворимо в воде, реакция раствора слабощелочная. Нерастворимо в этиловом спирте.

2. Небольшую порцию продукта растворите в 5–6 мл воды, полученный раствор разделите на 4 равных части. Проведите качественные реакции на тиосульфат-ион.

а) К 1 мл иодной воды прибавьте раствор крахмала и 1 мл раствора, содержащего тиосульфат-ионы. Наблюдайте обесцвечивание синего раствора.

б) К 1 мл раствора, содержащего тиосульфат-ионы, прибавьте несколько капель 2 М  $\text{HCl}$ . Наблюдайте помутнение раствора вследствие выделения серы.





в) К 1 мл раствора нитрата серебра прибавьте по каплям раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до образования осадка, а затем избыток  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до растворения осадка.

г) К 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  подкислите серной кислотой и прибавьте раствор, содержащего тиосульфат-ионы. Наблюдайте обесцвечивание малинового раствора.

#### 6.4.8. Получение сульфата железа (II)

*Реактивы и оборудование:*

1. Металлическое железо;
2. 20–25%-ная серная кислота;
3. Этиловый спирт;
4. Термостойкий стакан;
5. Воронка Бюхнера.

Металлическое железо (железный лом) в количестве 5–10 г работайте при слабом нагревании 20–25%-ной серной кислотой с таким расчетом, чтобы небольшое количество железа осталось нерастворенным. Затем раствор быстро отфильтруйте и слегка подкислите разбавленной серной кислотой. При охлаждении фильтрата выпадают кристаллы железного купороса. Добавочную порцию кристаллов можно осадить из маточного раствора этиловым спиртом. Соль следует хранить в плотно закрытой склянке.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — кристаллы в форме косых призм,  $\rho = 1,898 \text{ г/см}^3$ . Совершенно свободный от  $\text{Fe}^{3+}$  препарат имеет голубой цвет. На воздухе выветривается с образованием белого порошка, снова приобретающего голубую окраску под действием влаги. Зеленоватый цвет препарата указывает на присутствие в нем  $\text{Fe}^{3+}$  ионов. Такой препарат впитывает влагу из воздуха, переходя в желтую основную соль. Растворим в воде и глицерине. Нерастворим в этиловом спирте. Из водного раствора, неподкисленного  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при стоянии на воздухе выпадает желтый осадок основной соли.

2. Растворите несколько кристалликов продукта в дистиллированной воде, прибавьте раствор гексацианоферрата (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдайте образование синего осадка «турнбулевой сини». Разделите осадок на две части, к первой прибавьте раствор  $\text{HCl}$ , ко второй — щелочь. Осадок не растворяется в кислотах, но взаимодействует со щелочью с образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .



3. Растворите несколько кристалликов продукта в дистиллированной воде, прибавьте раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 1%-ный этанольный раствор диметилглиоксима. Наблюдайте карминово-красное окрашивание раствора.

#### 6.4.9. Получение нитрата железа (III)

*Реактивы и оборудование:*

1. Металлическое железо (опилки);
2. 50–55%-ная азотная кислота;
3. Термостойкий стакан;
4. Фарфоровая чашка;
5. Водяная баня;
6. Прибор для фильтрования, снабженный фильтром Шотта.

Налейте в стакан азотную кислоту (объем необходимо рассчитать по уравнению реакции и взять 10%-ный избыток) и постепенно введите 10–15 г железных опилок (работа выполняется в вытяжном шкафу). Протекает реакция:



Полученный раствор отфильтруйте в фарфоровую чашку, фильтрат упарьте на водяной бане и поставьте в эксикатор для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отделите на фильтре Шотта, промойте небольшим количеством ледяной воды, подкисленной азотной кислотой, и высушите в эксикаторе. Хранят соль в плотно закрытой склянке.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт выделяется в виде кристаллогидрата  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , представляющего лиловые кристаллы моноклинной системы,  $\rho = 1,684 \text{ г/см}^3$ . Хорошо растворим в воде. При  $47,2^\circ\text{C}$  препарат плавится в кристаллизационной воде, образуя красную жидкость, которая при  $50^\circ\text{C}$  теряет часть воды и при  $125^\circ\text{C}$  кипит с дальнейшим разложением. Расплавленный препарат легко переохлаждается: при охлаждении до  $21^\circ\text{C}$  он остается еще жидким.

2. Растворите несколько кристалликов продукта в дистиллированной воде, прибавьте раствор гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдайте образование темно-синего осадка «берлинской лазури». Разделите осадок на две части, к первой прибавьте раствор  $\text{HCl}$ , ко второй — щелочь, перемешайте. Осадок не растворяется в кислотах, но взаимодействует со щелочью с образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



3. Растворите несколько кристалликов продукта в дистиллированной воде, прибавьте каплю раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Наблюдайте кроваво-красное окрашивание раствора, которое обесцвечивается при прибавлении раствора  $\text{NH}_4\text{F}$ .

#### 6.4.10. Получение хлорида меди (I)

*Реактивы и оборудование:*

1. Сульфат меди (II) пентагидрат;
2. Хлорид натрия;
3. Электролитическая медь;
4. Соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) и 2%-ный раствор соляной кислоты;
5. Два термостойких стакана;
6. Фарфоровая чашка;
7. Прибор для фильтрования.

В колбу поместите 12 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 24 г  $\text{NaCl}$  и растворите в 100 мл нагретой до  $70^\circ\text{C}$  воды. В раствор опустите электролитическую медь, помещенную в марлевый мешочек. Происходит следующая реакция:



Оставьте раствор до обесцвечивания, после чего отфильтруйте в стакан, в который предварительно налейте 200 мл воды, подкисленной 1 мл соляной кислоты. В стакане образуется белый осадок  $\text{CuCl}$ , дайте ему отстояться, затем быстро отделите, промойте 2%-ным раствором  $\text{HCl}$  до удаления иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , затем промойте спиртом и высушите. Хранят  $\text{CuCl}$  в плотно закрытой упаковке.

*Идентификация продукта:*

1. Продукт — белые тетраэдрические кристаллы, быстро зеленеющие на воздухе вследствие образования основной соли; плохо растворим в воде ( $K_s = 1,2 \cdot 10^{-6}$ ).

2. Поместите несколько кристалликов продукта синтеза в пробирку и прилейте раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Наблюдайте растворение кристалликов с образованием бесцветного раствора.

3. Поместите несколько кристалликов продукта синтеза в пробирку и прилейте раствор горячей  $\text{HCl}$ . Наблюдайте растворение кристалликов. Разбавьте полученный бесцветный раствор дистиллированной водой. Наблюдайте образование белого осадка  $\text{CuCl}$ .



4. Поместите несколько кристалликов продукта синтеза в пробирку и прилейте насыщенный раствор хлорида натрия (калия). Наблюдайте растворение кристалликов. Разбавьте полученный бесцветный раствор дистиллированной водой. Наблюдайте образование белого осадка  $\text{CuCl}$ .

#### 6.4.11. Получение хлорида меди (II)

*Реактивы и оборудование:*

1. Медная стружка;
2. 20%-ная соляная кислота;
3. 20%-ная азотная кислота;
4. Этиловый спирт;
5. Фарфоровая чашка;
6. Водяная баня;
7. Воронка Бюхнера;
8. Сушильный шкаф.

В фарфоровую чашку налейте определенный объем 20%-ной соляной кислоты и в 7 раз меньший объем 20%-ной азотной кислоты. Постепенно в смесь кислот внесите рассчитанное по отношению к соляной кислоте количество медных стружек. Смесь нагрейте на водяной бане до прекращения выделения оксидов азота (работа проводится в вытяжном шкафу!). Раствор отфильтруйте, фильтрат упарьте до начала кристаллизации и охладите. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте небольшими порциями этилового спирта и высушите в сушильном шкафу при температуре  $30^{\circ}\text{C}$ .

*Идентификация продукта:*

1. Продукт выделяется в виде кристаллогидрата  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — зеленые призматические кристаллы, расплывающиеся на воздухе,  $\rho = 2,38 \text{ г/см}^3$ . Хорошо растворим в воде, метиловом и этиловом спиртах.

2. Растворите несколько кристалликов продукта в дистиллированной воде, подкислите раствор серной кислотой, прибавьте избыток раствора тиосульфата натрия до образования бесцветного комплексного соединения меди (II). Нагрейте раствор до образования темного осадка смеси сульфида меди (I) с серой. Осадок растворяется в азотной кислоте.

3. Растворите несколько кристалликов продукта в дистиллированной воде, подкислите серной кислотой. Поместите в полученный



раствор железный предмет или гранулу цинка и оставьте на 2–3 минуты. Наблюдайте образование слоя меди.

4. Растворите несколько кристалликов продукта в дистиллированной воде, добавьте раствор гексацианоферрата (II) калия. Наблюдайте образование красно-бурого осадка гексацианоферрата (II) меди. Разделите осадок на две части, к первой прибавьте раствор HCl, ко второй — щелочь, перемешайте. Осадок не растворяется в кислотах, но взаимодействует со щелочью с образованием  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

5. Тщательно очистите нихромовую проволочку, для чего смочите ее в растворе HCl и прокалите в пламени спиртовки до полного исчезновения окраски пламени. Ушком раскаленной проволочки прикоснитесь к кристаллам полученной соли и внесите ее в пламя. Наблюдайте зеленое окрашивание пламени ионами  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 6.5. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

### В а р и а н т 1

1. Объясните, с какой целью в процессе выделения кристаллов сульфата железа (II) (лаб. раб. 6.4.8) раствор подкисляют разбавленной серной кислотой.

2. Охарактеризуйте термическую устойчивость тиосульфата натрия. Какова реакция среды водного раствора тиосульфата натрия?

3. Приведите известные вам способы получения иодида аммония.

### В а р и а н т 2

1. Предложите способы получения  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Почему получение  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  является трудной химико-технологической задачей?

2. Опишите процессы, происходящие при нагревании  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KIO}_3$ .

3. Изобразить геометрию молекулы иодистого азота. Чем объясняется термическая неустойчивость иодистого азота?

### В а р и а н т 3

1. Поясните, с какой целью в процессе синтеза меди (лаб. раб. 6.4.2) используют соляную кислоту?

2. Что произойдет, если водный раствор, содержащий смесь KI и  $\text{KIO}_3$ , подкислить серной кислотой?



3. Предложите методику синтеза тиосульфата натрия, используя в качестве серосодержащего прекурсора сульфид натрия.

#### В а р и а н т 4

1. Напишите уравнение реакции происходящей с иодидом аммония (лаб. раб. 6.4.4) при хранении на воздухе. Охарактеризуйте термическую устойчивость солей аммония. Подтвердите ответ уравнениями химических реакций.

2. Объясните, почему кристаллы сульфата железа (II) необходимо хранить в плотно закрытой склянке, а его водные растворы готовить непосредственно перед проведением опыта.

3. Используя значения стандартных потенциалов полуреакций:



определите, какая реакция возможна:



#### В а р и а н т 5

1. С какой целью в синтезе иодида калия (лаб. раб. 6.4.5) используют железные опилки? Что произойдет, если железные опилки заменить на порошок цинка?

2. Сравните геометрию и полярность молекул:  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NI}_3$ .

3. Изобразите структурную формулу тиосульфата натрия. Представьте уравнения реакций, демонстрирующих отношение тиосульфата натрия к разбавленным и концентрированным растворам кислот (серной, соляной, азотной).

#### В а р и а н т 6

1. Поясните, как будет протекать реакция между иодом и аммиаком (лаб. раб. 6.4.4) в отсутствие пероксида водорода.

2. Приведите уравнения реакций, характеризующие а) восстановительные свойства тиосульфата натрия, б) отношение тиосульфата натрия к сильным кислотам.

3. Охарактеризуйте взаимодействие меди с концентрированными и разбавленными растворами кислот (соляной, серной, азотной) и щелочей.





### В а р и а н т 7

1. Можно ли в синтезе сульфата железа (II) использовать (лаб. раб. 6.4.8) концентрированную серную кислоту вместо разбавленной? Приведите уравнения химических реакций.
2. Объясните возможность существования соединения  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ .
3. Используя значения стандартных потенциалов полуреакций:



определите степень окисления меди в продуктах реакции избытка меди с азотной кислотой.

### В а р и а н т 8

1. Напишите уравнения реакций, протекающих с иодидом аммония (лаб. раб. 6.4.4): а) при контакте с кислородом воздуха; б) под действием света; в) при нагревании.
2. Предложите способы получения нитрата железа (II). Почему получение нитрата железа (II) является сложной химико-технологической задачей?
3. Вычислите значение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции  $\text{KBr} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{KI} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  и оцените, будет ли процесс обратимым при стандартных условиях.

### В а р и а н т 9

1. Напишите уравнение реакции взаимодействия иода с кристаллической содой при нагревании (лаб. раб. 6.4.1). Можно ли соду заменить на щелочь? Ответ поясните.
2. Опишите процессы, происходящие при хранении кристаллов нитрата железа (III) на воздухе при стандартных условиях.
3. Опишите способы синтеза хлорида меди (II).

### В а р и а н т 10

1. Какие окислители кроме дихромата калия можно использовать в лабораторной практике для окисления иодид-ионов (лаб. раб. 6.4.1) и получения иода? Напишите уравнения реакции. Ответ подтвердите расчетами  $\Delta E^0$  и констант равновесия окислительно-восстановительных реакций.



2. Образование какого галогенида меди (II)  $\text{Cu} + \text{Hal}_2 = \text{CuHal}_2$  предпочтительнее в стандартных условиях:?

3. Опишите способы синтеза сульфата железа (II).

#### В а р и а н т 11

1. Что произойдет, если в процессе синтеза меди (лаб. раб. 6.4.2) для обработки осадка использовать не 10%-ную соляную кислоту, а 10%-ную серную кислоту или концентрированную серную кислоту.

2. Напишите уравнения реакций, характеризующих окислительно-восстановительные свойства иода.

3. Вычислите значение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции  $\text{Fe}^{3+}(\text{p}) + \text{Cr}^{2+}(\text{p}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{p}) + \text{Cr}^{3+}(\text{p})$  и оцените будет ли процесс обратимым при стандартных условиях.

#### В а р и а н т 12

1. Поясните, как будет протекать реакция между иодом и аммиаком (лаб. раб. 6.4.3) в присутствии пероксида водорода.

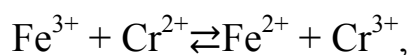
2. Вычислите значение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции  $\text{Fe}^{2+}(\text{p}) + \text{MnO}_4^{-}(\text{p}) + \text{H}^{+}(\text{p}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{p}) + \text{Mn}^{2+}(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}$  и оцените будет ли процесс обратимым при стандартных условиях.

3. Опишите способы синтеза тиосульфата натрия.

#### В а р и а н т 13

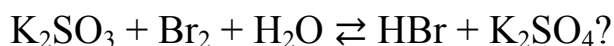
1. Предложите методику синтеза иодида калия, используя в качестве иодсодержащего прекурсора иодат калия.

2. Определите направление окислительно-восстановительной реакции



если  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{Cr}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{Cr}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

3. В какую сторону сместиться равновесие окислительно-восстановительной реакции при увеличении pH раствора:



#### В а р и а н т 14

1. Предложите методику синтеза иодата калия, используя в качестве иодсодержащего прекурсора иодид калия.



2. Можно ли при синтезе хлорида меди (I) (лаб. раб. 6.4.10) вместо водного раствора хлорида натрия использовать разбавленную соляную кислоту, концентрированную соляную кислоту?

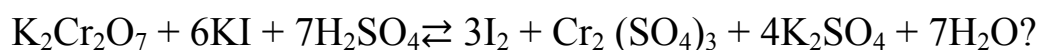
3. Вычислите значение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции  $\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{HI}$  и оцените будет ли процесс обратимым при стандартных условиях.

#### В а р и а н т 15

1. Опишите условия хранения кристаллического сульфата железа (II) (лаб. раб. 6.4.8). Будет ли водный раствор сульфат железа (II) окисляться кислородом воздуха при подкислении или подщелачивании?

2. Определите, возможно ли количественное окисление иодид-ионов до свободного иода пероксодисульфат-ионами в нейтральной среде.

3. В какую сторону сместится равновесие окислительно-восстановительной реакции при увеличении pH раствора:



---

## Глава 7

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

---

### 7.1. Применение электрохимических процессов для синтеза неорганических соединений



Рис. 15. Электрохимические процессы  
в синтезе неорганических веществ



Как видно из рисунка 15, электрохимические процессы используются для синтеза широкого круга неорганических соединений. Рассмотрим некоторые из них.

### **Получение металлов**

При электролизе водных растворов солей в обычных условиях могут быть получены металлы со стандартным потенциалом положительнее  $-1,1$  В. Для получения более активных металлов используют электролиз неводных растворов, при условии, что растворитель не восстанавливается на катоде раньше, чем металл, или электролиз расплавов солей. При определенных условиях щелочные металлы можно получить и путем электролиза водных растворов со ртутным катодом. Щелочные металлы образуют со ртутью твердые растворы или химические соединения (амальгамы), за счет чего восстановление щелочных металлов на ртути происходит при более положительных потенциалах, чем на твердых электродах. Восстановлению щелочных металлов способствует высокое перенапряжение выделения водорода на ртути. Разложением амальгам в дальнейшем получают чистые щелочные металлы.

### **Очистка (рафинирование) металлов**

В основе рафинирования металлов лежит процесс анодного растворения очищаемого металла в электролизере, где в качестве электролита используется соль этого металла. На катоде происходит осаждение чистого металла. При этом примеси, потенциал осаждения которых более отрицателен, чем у очищаемого металла, остаются в растворе, примеси с более положительным потенциалом растворения не участвуют в анодном процессе, а в виде шлама собираются на дне электролизера. Методом химического рафинирования обычно проводят очистку меди, серебра, никеля, цинка, кадмия.

### **Получение порошков металлов**

Порошки металлов применяются в неорганическом синтезе для получения различных соединений (мелкодисперсные металлы имеют значительно большую реакционную способность, чем металлы в монолитном состоянии). Порошки некоторых металлов являются эффективными катализаторами ряда химических процессов. Получение металлических порошков электрохимическим методом основано на восстановлении металлов из растворов их солей в виде рыхлых, губчатых осад-



ков, плохо связанных с материалом катода. Установлено, что переход от компактных к дисперсным отложениям металлов при высоких плотностях тока связан с резким понижением концентрации разряжающихся ионов в прикатодном слое, когда лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов металла к электроду. При этих же условиях, как правило, параллельно с выделением металла становится возможным и катодное выделение водорода. Газовыделение еще в большей степени способствует диспергированию металла и образованию порошка. В качестве катодов целесообразно применять никель, нержавеющую сталь, алюминий, титан, то есть материалы, сцепление осадка с которыми затруднено из-за наличия на их поверхности оксидной пленки. Эти же катоды используют и при обычном электрохимическом получении металлов для облегчения отделения металла от основы.

### Получение сплавов

Получение сплава (твердого раствора одного металла в другом или интерметаллического соединения) возможно, если потенциалы восстановления ионов первого и второго металлов близки, то есть

$$E_1^0 + \frac{2,3RT}{n_1F} \lg C_1 + \eta_1 = E_2^0 + \frac{2,3RT}{n_2F} \lg C_2 + \eta_2$$

где  $E_i^0$  — стандартные потенциалы процессов  $M_i^{n+} + ne^- = M^0$ ;  $n_i$  — число электронов, участвующих в процессе восстановления  $i$ -металла;  $C_i$  — концентрация ионов  $i$ -металла в растворе;  $\eta_i$  — перенапряжение восстановления ионов  $i$ -металла.

Как видно из уравнения, в растворах простых солей при условии, что стандартные потенциалы металлов близки, перенапряжения незначительны, сблизить потенциалы выделения двух металлов можно путем уменьшения концентрации ионов более положительного металла и увеличения концентрации ионов менее электроположительно-го металла. Примером такого случая может быть совместное осаждение олова и свинца. При значительном различии стандартных потенциалов металлов, сближение потенциалов их выделения может быть достигнуто за счет комплексообразования. Подбирают такие лиганды, чтобы равновесные потенциалы металлов оказались близки.

Для достижения совместного выделения металлов можно также использовать добавки поверхностно-активных веществ, которые вызывают торможение реакции разряда ионов более электроположительного металла.





## Получение неметаллов

Электролизом водных растворов солей, кислот и щелочей, не содержащих других электроактивных ионов, кроме протонов и гидроксид-ионов, могут быть получены водород и кислород.

Галогены (кроме фтора) получают электролизом галогенид-содержащих растворов с разделением катодного и анодного пространств электролизера полупроницаемой диафрагмой для предотвращения обратного восстановления галогенов на катоде. Газообразный хлор собирается на катоде, высушивается и хранится в соответствии с общими правилами работы с газами. При синтезе йода и брома раствор из анодного пространства собирается, и галогены из анолита выделяются методом экстракции.

## Получение сложных веществ

Электрохимический синтез оксидов основан на анодном окислении катионов металлов в кислой среде. Примерами могут служить следующие реакции:

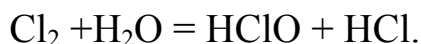


Нерастворимые оксиды отделяют от анода и выделяют из анолита декантацией и вакуумным фильтрованием.

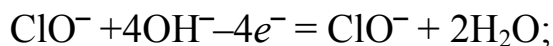
Гидроксиды (кислоты и щелочи) могут быть получены при электролизе воды с полупроницаемой диафрагмой. Концентрирование и выделение гидроксидов производят при упаривании католита или анолита; твердые основания также можно получить методом высаливания.

За счет электрохимических превращений можно из одних солей получать другие путем изменения степени окисления либо иона металла, либо (что осуществляется чаще) атома, образующего кислотный остаток. Примерами могут служить:

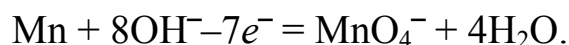
– электрохимическое получение гипохлорита и хлората натрия из хлорида натрия:  $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$



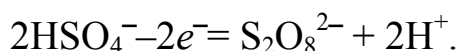
Так как  $\text{ClO}^-$  окисляется при менее положительном потенциале, чем  $\text{Cl}^-$ , то на аноде, наряду с указанными реакциями начинает протекать реакция образования хлората натрия:



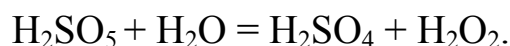
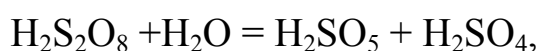
– электрохимическое получение перманганата калия окислением марганца в щелочном растворе:



Некоторые пероксосоединения также могут быть получены электрохимическим методом. Например, при электролизе концентрированной серной кислоты на платиновом аноде имеет место реакция образования пероксодисульфат-иона:



При дальнейшем разложении пероксодисерной кислоты получают пероксомonosерную кислоту и пероксид водорода:



Приведенные примеры показывают, что электрохимический метод может быть с успехом использован для синтеза значительного числа неорганических веществ. Использование возможности регулирования потенциала электрода является важнейшим фактором управления процессом синтеза: правильное применение этого фактора позволяет в ряде случаев достигать результатов, получение которых невозможно при применении традиционных химических методов неорганического синтеза.

## **7.2. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ**

Кроме обычных правил безопасной работы в химической лаборатории, при использовании электрохимических методов синтеза необходимо выполнять следующие требования:

1. При обнаружении неисправностей в электроприборах (искрение, оголенные провода, дым) немедленно сообщить преподавателю или лаборанту. Использовать неисправные электроприборы запрещается!

2. Собирать электрическую цепь необходимо только при отключенном источнике питания. Перед включением последнего в сеть правильность сборки электрической системы должен проверить преподаватель.



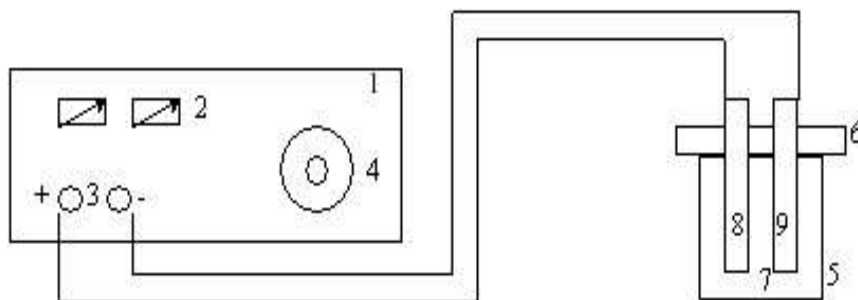


Рис. 16. Схема установки для электрохимического синтеза:

- 1 — источник питания; 2 — амперметр и вольтметр;  
 3 — клеммы для подключения электролизера  
 4 — регулятор режима тока и напряжения; 5 — электролизер;  
 6 — крышка; 7 — электролит; 8 — анод; 9 — катод.

3. Во время проведения электролиза запрещается вносить какие-либо изменения в схему, дотрагиваться до контактов, электродов, электролита.

4. При включении источника питания регулятор напряжения должен быть повернут до отказа против часовой стрелки.

5. Оказание первой помощи при поражении электрическим током — см. Инструкцию № 314 по охране труда при работе в химических лабораториях кафедры неорганической химии.

### 7.3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

#### Общие рекомендации

При проведении лабораторных работ используется установка, схема которой приведена на рисунке 16.

Электроды, материал которых выбирается в зависимости от синтезируемого продукта и типа процесса, зачищаются наждачной бумагой, промываются проточной, затем дистиллированной водой и обезжириваются ватным тампоном, смоченным ацетоном или этиловым спиртом. После приготовления электролита и заливки его в электролизер, устанавливаются электроды. Рабочая поверхность электрода, на котором идет процесс синтеза, рассчитывается по линии погружения; при использовании двух электродов (катода и анода) рассчитанная площадь поверхности одной стороны рабочего электрода увеличивается в 1,5–1,7 раза для учета частичного протекания процесса и на обратной стороне электрода. При использовании трех электродов (например, анода и двух катодов, находящихся по обе стороны от не-



го) рабочая поверхность рассчитывается как сумма площадей двух сторон анода. Сила тока рассчитывается как произведение плотности тока на площадь рабочей поверхности того электрода, на котором протекает процесс синтеза.

Сила тока регулируется регулятором 4 (рис. 16) и поддерживается постоянной в течение всего электролиза. После окончания электролиза и отключения источника питания от сети электроды промываются водой и сушатся на фильтровальной бумаге.

Если продукт синтеза выделяется на электроде, то рабочий электрод необходимо взвесить до и после электролиза. Отделение металла от катода производится скальпелем; алюминиевый катод рекомендуется слегка протравить в концентрированной щелочи. В заключение работы необходимо выполнить идентификацию продукта синтеза и рассчитать выход его по току.

### 7.3.1. Получение меди

Состав электролита (г/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 125, 96%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 50 мл/л.

Катод — алюминиевый, анод — угольный.

Плотность тока на катоде —  $i = 0,02 \text{ А/см}^2$ .

Температура электролита — 18–20°C. Время электролиза — 1–2 ч.

*Идентификация продукта:*

1. Красновато-коричневый металл, мягкий, ковкий,  $\rho = 8,94 \text{ г/см}^3$ .
2. К небольшим порциям продукта прилейте азотную и концентрированную серную кислоты. Наблюдайте растворение.
3. К небольшим порциям продукта прилейте разбавленную серную и соляную кислоты. Продукт не растворяется.

### 7.3.2. Получение кадмия

Состав электролита (г/л):  $\text{CdSO}_4$  — 65–70; 96%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 27 (15 мл/л).

Катод — алюминиевый, анод — кадмиевый. Плотность тока на катоде —  $i = 0,05 \text{ А/см}^2$ . Время электролиза — 1–2 ч.

*Идентификация продукта:*

1. Серебристо-белый металл,  $\rho = 8,64 \text{ г/см}^3$ .
2. К небольшой порции продукта прилейте азотную кислоту. Наблюдайте растворение.
3. К небольшим порциям продукта прилейте разбавленную серную и соляную кислоты. Процесс растворения протекает медленно.



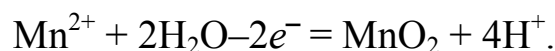
### 7.3.3. Получение марганца

Состав электролита (г/л):  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 100–125,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — 100–115; pH = 4,5–8,0.

Катод и анод — алюминиевые. Плотность тока на катоде —  $i = 0,03\text{--}0,08 \text{ А/см}^2$ . Выход по току — от 50 до 70%. Температура электролита — 18–20 °С. Время электролиза — 1–2 ч.

При выборе условий электролиза необходимо учитывать, что стандартный потенциал  $E^0 (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,19 \text{ В}$ . Электрохимическое выделение марганца возможно только благодаря высокому перенапряжению выделения водорода на этом металле. Поэтому росту выхода марганца способствует низкая температура и близкое к нейтральному значение pH (то есть факторы, повышающие перенапряжение выделения водорода). Из-за параллельного выделения водорода на катоде происходит подщелачивание прикатодного слоя. Для предотвращения выпадения вблизи катода осадка  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  в электролит вводят  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , который образует с  $\text{Mn}^{2+}$  ассоциаты  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ .

Потери марганца возможны также вследствие частичного окисления его на аноде по реакции:



*Данные для идентификации продукта:*

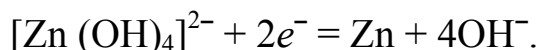
Светло-серый твердый металл, плотность 7,4 г/см<sup>3</sup>. На воздухе и в водных растворах быстро покрывается оксидной пленкой.

### 7.3.4. Получение порошка цинка

Состав электролита:  $\text{ZnO}$  — 0,2 моль/л,  $\text{NaOH}$  — 3 моль/л.

Катод и анод — алюминий или графит или нержавеющая сталь. Плотность тока на катоде —  $i = 0,03\text{--}0,08 \text{ А/см}^2$ . Выход по току — от 50 до 70%. Температура электролита — 18–20 °С. Время электролиза — 1–2 ч.

Получение цинкового порошка в щелочном растворе происходит по реакции:



Равновесный потенциал цинка в растворе, где ионы цинка связаны в гидросокомплекс с константой нестойкости, равной  $10^{-14}$ , имеет достаточно отрицательное значение: –1,25 В. Равновесный потенциал



выделения водорода при  $pH = 14$  более положителен:  $-0,81$  В. Однако, вследствие малого перенапряжения выделения цинка и высокого — водорода, выход цинка по току весьма велик.

По окончании электролиза цинковую губку снимают с катода, отделяют методом декантации электролит от цинкового порошка и тщательно промывают его до нейтральной реакции промывных вод. После предварительной промывки порошок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе.

*Данные для идентификации продукта:*

Чрезвычайно реакционноспособная губка или порошок светлосерого цвета, растворяется в соляной кислоте и щелочах.

### 7.3.5. Получение порошка меди

Состав электролита:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  — 0,3 н.,  $H_2SO_4$  — 2,5 н.

Катод — алюминий, анод — свинец, графит, медь. Плотность тока на катоде —  $i = 0,1$  А/см<sup>2</sup>. Температура электролита — 18–20 °С. Время электролиза — 1 ч.

Через каждые 20 мин электролиз прекращается и производится съем медной губки с катода. Электролит по окончании отделяют на установке для вакуумного фильтрования, осадок промывают до нейтральной реакции промывных вод, сушат на воздухе.

*Идентификация продукта:*

1. Красновато-коричневый порошок или губка, быстро темнеющая на воздухе в результате окисления.
2. К небольшим порциям продукта прилейте азотную и концентрированную серную кислоты. Наблюдайте растворение.
3. К небольшим порциям продукта прилейте разбавленную серную и соляную кислоты. Продукт не растворяется.

### 7.3.6. Получение оксида марганца (IV)

Состав электролита (г/л):  $MnSO_4$  — 300; 96%-ная  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 50 мл/л.

Два катода (по обе стороны от анода) — графит, нержавеющая сталь; анод — свинец. Плотность тока на аноде —  $i = 0,08$  А/см<sup>2</sup>. Температура электролита — 20 °С. Время электролиза — 1 ч.

Электролиз проводят в стакане объемом 150–200 мл. Выход по току диоксида марганца всегда меньше 100% вследствие протекания





на аноде побочной реакции выделения кислорода. После окончания электролиза электролит нагревают на водяной бане в течение часа. За это время происходит гидролиз растворимых соединений Mn (IV), например  $Mn(SO_4)_2$ , и дополнительно образуется некоторое количество  $MnO_2$ . Осадок  $MnO_2$  отделяют от электролита сначала декантацией, затем фильтруют на воронке Бюхнера и промывают водой до исчезновения следов сульфат-ионов (проба с  $Ba^{2+}$ ).

*Идентификация продукта:*

1. Мелкодисперсный порошок черно-бурого цвета.
2. Небольшую порцию продукта перенесите в пробирку, прилейте концентрированную соляную кислоту (опыт проводить под тягой!). Наблюдайте растворение осадка  $MnO_2$ , характерный запах хлора.

#### 7.4. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

##### В а р и а н т 1

1. Обоснование условий электролиза и состава электролита при процессе получения компактной меди.
2. Перенапряжение при катодном выделении металлов. Фазовое перенапряжение.
3. Выход по току. Причины уменьшения выхода по току ниже 100.

##### В а р и а н т 2

1. Написать реакции, протекающие на электродах при электролизе раствора сульфата меди (II). Что произойдет, если концентрацию раствора  $CuSO_4$  уменьшить на порядок? Ответ обосновать расчетом.
2. Напряжение разложения. Методы уменьшения омического падения напряжения.
3. Обоснование состава электролита при получении кадмия. Роль серной кислоты.

##### В а р и а н т 3

1. Определение продуктов электролиза при получении кадмия. Можно ли увеличить в 10 раз плотность тока?
2. Выход по току. Причины уменьшения выхода по току ниже 100.
3. Возможно ли катодное выделение марганца при pH раствора равном 1?



#### В а р и а н т 4

1. Условия образования мелкодисперсных и порошкообразных осадков.
2. Определение продуктов электролиза при получении марганца электролизом водного раствора  $\text{MnSO}_4$ .
3. Выход по току и факторы, его определяющие.

#### В а р и а н т 5

1. Обоснование состава электролита и условий электролиза при получении марганца электролизом водного раствора  $\text{MnSO}_4$ .
2. Определение продуктов электролиза при получении порошка цинка.
3. Будет ли происходить образование порошка меди, если концентрацию сульфата меди увеличить до 2 моль/л?

#### В а р и а н т 6

1. Определение продуктов электролиза при получении порошка меди электролизом водного раствора  $\text{CuSO}_4$ .
2. Законы Фарадея. Выход по току.
3. Обоснование состава электролита и условий электролиза при получении  $\text{MnO}_2$ .

#### В а р и а н т 7

1. Определение продуктов электролиза при получении оксида марганца (IV).
2. Определение продуктов электролиза при получении перманганата калия.
3. Причины снижения выхода по току при получении перманганата калия.

#### В а р и а н т 8

1. Определение продуктов при электролизе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
2. Определение понятия «перенапряжение» процесса.
3. Причины снижения выхода по току при получении металлов.

#### В а р и а н т 9

1. Чем отличается электролиз водных растворов электролитов от электролиза их расплавов?
2. Могут ли одновременно существовать в растворе  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KBr}$ ?



3. Вычислите массовую долю примесей в черновом свинце, если при его очистке электролизом убыль массы свинцового анода, равная 414 г, сопровождалась выделением на катоде чистого свинца массой 372,6 г.

#### В а р и а н т 10

1. Какие ионы и молекулы, находящиеся в водных растворах солей, могут восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде? Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. Какие продукты могут быть получены при электролизе раствора  $\text{KNO}_3$ , если анодное и катодное пространства: а) разделены пористой перегородкой, б) не разделены и раствор перемешивается?

3. Объясните, почему число Фарадея равно произведению заряда электрона на постоянную Авогадро?

#### В а р и а н т 11

1. Если на электродах могут протекать несколько электрохимических процессов, то какой из них реализуется и что является критерием, определяющим его преимущество?

2. Покажите различие катодных реакций, происходящих при электролизе двух растворов: нитрата серебра и нитрата калия.

3. Ток силой 4 А пропусклся через электролизер в течение 16 мин и 5 с. За это время на катоде выделился свинец массой 4,14 г из расплава одного из его соединений. Определите, было ли это соединение двух- или четырехвалентного свинца.

#### В а р и а н т 12

1. Поясните, как с помощью электролиза практически можно осуществить реакцию полного гидролитического разложения соли сильного основания и сильной кислоты?

2. В какой последовательности должны разряжаться на катоде ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ? Чем это определяется?

3. Из каких солей и в каких условиях возможно получение электролизом одновременно щелочи и кислоты?

#### В а р и а н т 13

1. Что является причиной возникновения скачка потенциала в электрохимических системах? Удастся ли экспериментально определять его абсолютное и относительное значение?



2. На основании уравнения Нернста выведите формулу для определения потенциала кислородного электрода в кислом ( $O_2/H_2O$ ) и щелочном ( $O_2/OH^-$ ) растворах.

3. Найдите массу железа, которое выделится на катоде при прохождении 96 500 Кл электричества через растворы:  $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ .

#### В а р и а н т 14

1. Как экспериментально определяются электродные потенциалы различных окислительно-восстановительных систем и какую информацию о системах они дают?

2. Определение продуктов электролиза при получении перманганата калия.

3. Через две электролитические ячейки, соединенные последовательно, пропусклся электрический ток, который выделил на катоде первой ячейки медь массой 19,5 г из раствора  $CuSO_4$ . Найдите массу цинка, который выделится при этом на катоде второй ячейки при электролизе сульфата цинка.

#### В а р и а н т 15

1. Какие изменения концентраций растворов солей на положительном и отрицательном электродах электролизера приводят к увеличению или уменьшению напряжения разложения системы?

2. Методы получения порошков металлов.

3. Какое количество электричества в кулонах потребуется для получения  $NaOH$  массой 400 г из раствора  $Na_2SO_4$ .



---

## Глава 8

### СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

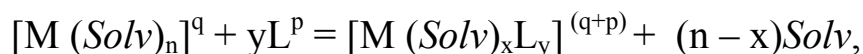
---

#### 8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

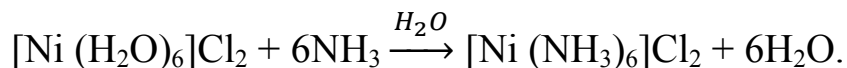
Координационные соединения можно синтезировать в водных и неводных растворах, расплавах, а также в твёрдой и газовой фазах. Широкое распространение получили методы синтеза с использованием неводных растворов, особенно при получении соединений, которые в водном растворе из-за гидролиза либо не образуются, либо очень быстро разлагаются. Поскольку в современной координационной химии широко применимы как неорганические, так и органические лиганды, в синтезе координационных соединений используются химические реакции практически всех известных типов (как органические, так и неорганические), осуществляемые во всех агрегатных состояниях. Охарактеризуем кратко основные реакции, применяемые для синтеза координационных соединений.

##### 8.1.1. Реакции обмена лигандов в водных и неводных растворах

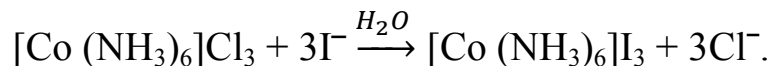
Эти реакции наиболее часто применяются для синтеза координационных соединений. Сольватированные ионы металлов (M), образующиеся при растворении солей, взаимодействуют с лигандами (L):



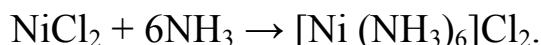
причем при использовании водных растворов  $Solv = H_2O$ . Например, аммиачные комплексы получают при действии избытка аммиака на водные или неводные растворы солей металлов.



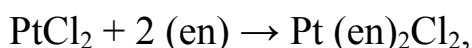
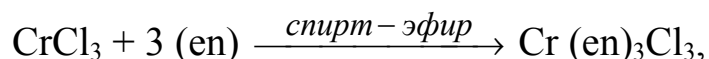
Реакции обмена используются не только для обмена внутрисферных лигандов, но и для обмена внешнесферных анионов:



Если исходная соль в водном растворе гидролизруется, то добавление аммиака в такой раствор приводит к образованию основных солей или гидроксидов. Поэтому координационные соединения для такой соли лучше синтезировать из неводного раствора. Например, растворение безводной соли в жидком аммиаке с последующим выпариванием неводного раствора при невысоких температурах и кристаллизацией комплекса:

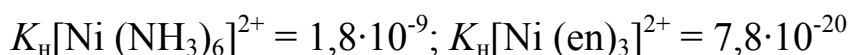
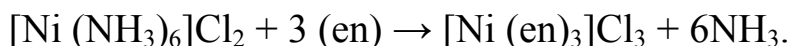
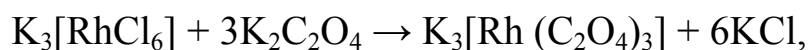


Если лиганды нерастворимы в воде, для синтеза координационных соединений используют неводные среды (эфир, спирт, диметилформамид, ацетонитрил и другие органические растворители). Так, при получении аминных комплексов хрома (III) применяют эфирно-спиртовые растворы лигандов — аминов, которые смешивают с безводными солями хрома (III) в том же растворителе.



где (en) — этилендиамин.

При синтезе координационных соединений может использоваться не только замещение лигандом молекул растворителя, но и замещение другого лиганда.



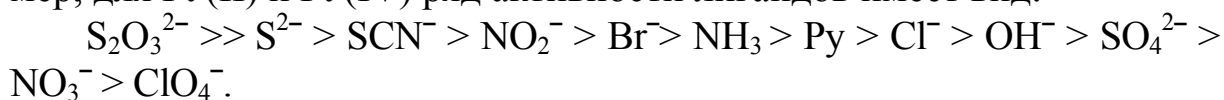
В рассмотренных примерах равновесие реакций смещено в сторону образования продуктов, более устойчивых комплексных соединений, прежде всего вследствие влияния энтропийного фактора. Замещение двух молекул аммиака на одну молекулу этилендиамина (бидентатный лиганд) или двух хлорид-ионов на один оксалат-ион (бидентатный лиганд) термодинамически чрезвычайно выгодно, так как приводит к увеличению общего числа частиц в системе без изменения их зарядов, а это способствует росту энтропии. В ещё большей степени возрастает прочность комплекса при замене монодентатных лигандов на этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА), который может занимать шесть координационных мест.

Расположив молекулы в порядке увеличения значения  $\Delta G = -RT \ln K$  ( $K$  — константа равновесия реакции образования комплекса), полу-



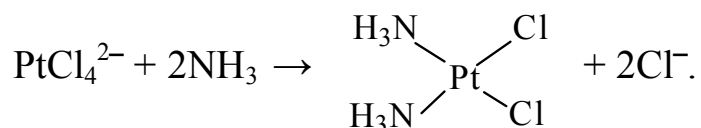


чим ряд активности в реакциях вытеснения лигандов, в котором каждый предыдущий лиганд вытесняет последующий. Такие ряды лигандов различны для каждого иона — комплексообразователя. Например, для Pt (II) и Pt (IV) ряд активности лигандов имеет вид:

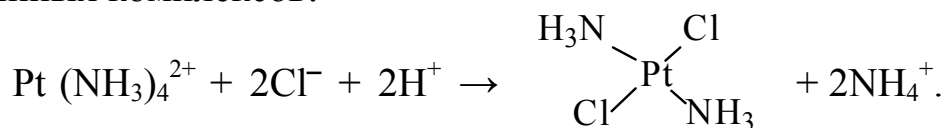


При вытеснении лигандов необходимо создавать избыток реагента.

Для синтеза того или иного соединения иногда можно использовать правила, установленные экспериментально. Например, при синтезе геометрических изомеров Pt (II) можно использовать правила Пейроне и Йергенсена. В соответствии с **правилом Пейроне**, ацидокомплексы платины (II), реагируя с аммиаком, образуют цис-изомеры диацетодиаминных комплексов:



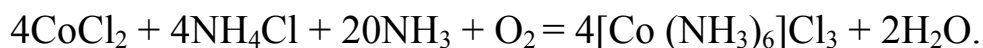
**Правило Йергенсена** утверждает, что при действии кислот на аминные комплексы платины (II) образуются транс-изомеры диацетодиаминных комплексов:



Для синтеза некоторых соединений можно использовать реакции совместной кристаллизации. Например, из раствора, содержащего эквивалентные количества  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  и  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ , при кристаллизации образуется цис- $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2]$ .

### 8.1.2. Окислительно-восстановительные, в том числе электрохимические реакции

Получение координационных соединений можно проводить с помощью окислительно-восстановительных реакций. Так, координационные соединения кобальта (III) получают из солей кобальта (II). Если окислять кобальт (II) кислородом воздуха или пероксидом водорода в присутствии аммиака, то можно получить соединения гексаамминкобальта (III), например:

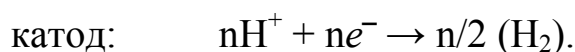


Соединения, в которых центральный атом имеет аномально низкую степень окисления, как правило, синтезируют в неводных растворах. При этом в качестве восстановителей чаще всего используют активные металлы, оксид углерода и др. Например, диборан с  $\text{NaBH}_4$  и амальгамой в эфирном растворе образует  $\text{NaB}_3\text{H}_8$ , а тетраборан в этом же растворителе с аммиаком —  $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2][\text{B}_3\text{H}_8]$ .

Окислительно-восстановительный синтез координационных соединений имеет место также и в солевых расплавах. Например,  $\text{BiCl}_3$  при наличии хлорида алюминия можно восстановить металлическим висмутом:

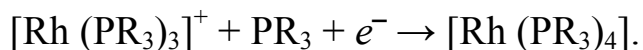


Широко применяются электрохимические методы синтеза координационных соединений, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции. В частности, общим методом синтеза координационных соединений металлов является метод анодного растворения в присутствии соответствующих лигандов. Реакции, происходящие при этом схематически можно представить следующим образом:

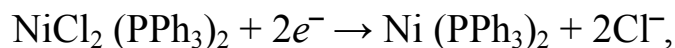


Используя неводные растворители как среду, в которой проводится электролиз, можно синтезировать комплексы, получение которых другими методами затруднено. Например, электрохимическим методом синтезируют хелаты, в частности хелаты металлов с высокими степенями окисления, например,  $\beta$ -дикетонаты  $\text{Ti}$  (IV),  $\text{Zr}$  (IV),  $\text{Hf}$  (IV),  $\text{Nb}$  (V),  $\text{Ta}$  (V). Синтез координационных соединений этих металлов в водных растворах невозможен из-за гидролиза солей этих металлов и малой растворимости комплексов. Поэтому электрохимический синтез таких соединений проводится в неводной среде с добавлением соли тетраалкиламмония для повышения электропроводности раствора.

Окислительно-восстановительные процессы на электродах широко используют для синтеза комплексов с разными степенями окисления центрального атома. Например, окислительно-восстановительные процессы используют для синтеза комплексов металлов с низкими степенями окисления:



Комплексы с низкими степенями окисления центральных атомов имеют повышенную реакционную способность, в частности замещают атомы галогенов в галогенуглеводородах. Таким образом, электрохимическое восстановление комплексов в присутствии галогенуглеводородов может сопровождаться образованием новых комплексов с углеводородными лигандами, например:



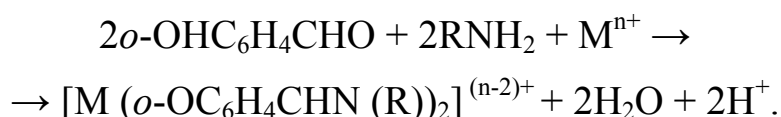
где Ph — фенил.

### 8.1.3. Реакции темплатного синтеза

Реакции *темплатного синтеза* или реакции на матрицах представляют собой реакции образования координационных соединений с одновременным синтезом самих лигандов. Весь металлокомплексный катализ основывается на таком эффекте комплексообразования, как изменение свойств лигандов под влиянием центрального атома. Например, координированная молекула воды может проявлять сильные кислотные свойства, а координированные платиной (II) алифатические амины, пиридин, сульфаминовая кислота приобретают способность окисляться перманганатом калия, тогда как в свободном виде эти соединения перманганатом не окисляются.

Рассмотрим некоторые реакции темплатного синтеза.

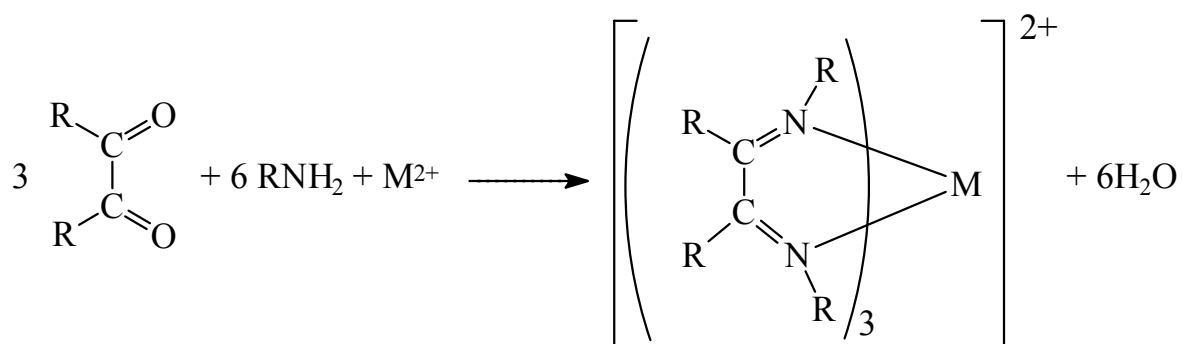
1) *Реакции темплатного синтеза координационных соединений с основаниями Шиффа* из ароматического о-гидроксиальдегида и алкиламина в присутствии иона металла-комплексообразователя:



Подобная реакция происходит с разными металлами-комплексообразователями: Ni (II), Cu (II), Co (II) и многими другими. Различные металлы обуславливают различные механизмы и пути реакций, которые представляют собой сложные, многостадийные процессы. Роль матрицы в реакции играет соединение с одним из лигандов, например, комплекс с ароматическим о-гидроксиальдегидом.

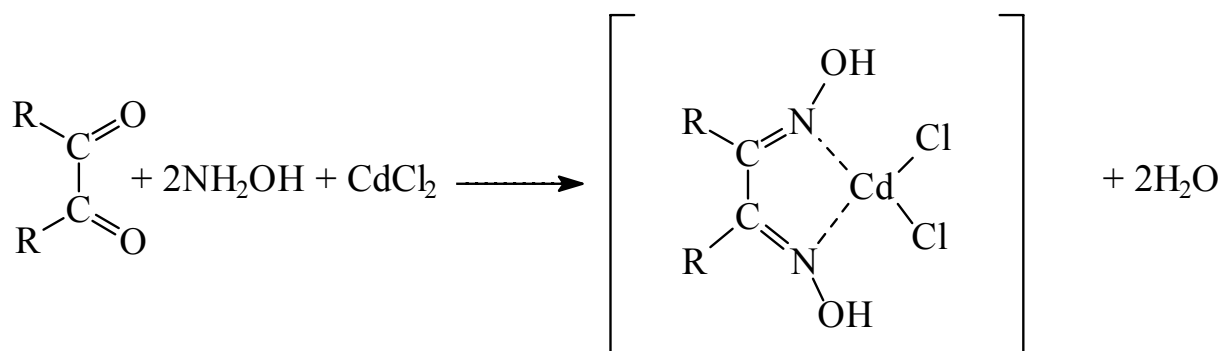
2) *Синтез комплексов металлов с α-дииминами*. В отсутствие металла-комплексообразователя свободные α-диимины синтезировать не удастся. Компонентами реакции являются α-дикетоны, алкиламины и ион комплексообразователя.



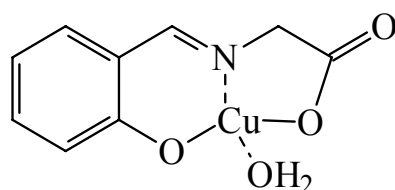


где M = Fe (II), Co (II), Ni (II).

В аналогичной реакции с гидроксиламином вместо алкиламина образуются α-диоксимовые комплексы.

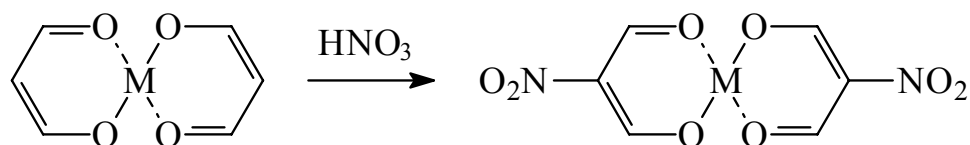


В этих реакциях темплатного синтеза образуются комплексы с бидентатными лигандами. При взаимодействии о-гидроксибензальдегида с аминокислотой в присутствии соли меди (II) образуется устойчивое соединение с тридентатным лигандом — салицилиденглицином, который в свободном состоянии неустойчив и легко гидролизуется:

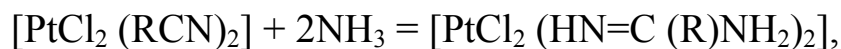


#### 8.1.4. Каталитические реакции

Образование нового комплекса часто происходит путем изменения состава лигандов. Например, ацетилацетон не удастся подвергнуть прямому нитрованию, но комплекс металла с нитроацетилацетоном получается прямым нитрованием ацетилацетонатного комплекса. Комплексообразование облегчает электрофильное замещение у второго атома углерода:



К рассматриваемому классу реакций относятся также реакции превращения комплексов нитрилов с NH- и HO-нуклеофилами, например, реакция взаимодействия дихлородинитрилплатины (II) с амиаком:



где R — алкил или арил.

### 8.1.5. Прямые синтезы

В прямых синтезах в качестве предшественников центральных ионов-комплексобразователей применяются сами металлы. Синтезы могут проводиться при различном фазовом составе реагентов, который значительно сказывается как на механизмах реакций, так и на составе продуктов реакций. Применяются также различные методы активации реагентов, среди которых традиционное нагревание смеси реагентов с помощью различных нагревателей, применение СВЧ-нагревателей, а также облучение смеси реагентов ультразвуком различной частоты и мощности. Эти методы проведения реакций часто приводят не только к более эффективному протеканию реакций, но и к изменению состава продуктов.

Среди преимуществ методов прямого синтеза можно отметить одностадийность, безотходность и возможность получения комплексов, не образующихся при использовании традиционных методов.

Синтезы координационных соединений с участием исходных газообразных веществ можно осуществить при повышенном давлении. Так,  $\text{NaAlH}_4$  получают по реакции



при температуре 150°C и давлении водорода 15 МПа в тетрагидрофуране или диглиме.

Одним из наиболее перспективных реагентов для прямого синтеза координационных соединений оказались соли аммония, с участием которых достаточно легко синтезировать как моно-, так и разнометалльные комплексы. Реакции прямого синтеза монометалльных комплексов протекают по двум основным схемам:

- 1)  $\text{M} + n\text{NH}_4\text{X} + m\text{Solv} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{M} (\text{NH}_3)_n (\text{Solv})_m \text{X}_2 + (n-2)\text{HX} + \text{H}_2\text{O};$
- 2)  $\text{M} + 2\text{NH}_4\text{X} + n\text{L} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{M} (\text{L})_n \text{X}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$



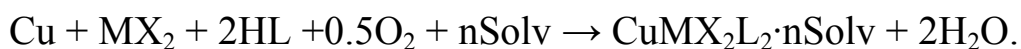
В зависимости от природы металла и растворителя прямым синтезом довольно легко удается получить:

- аммиакаты:  $M(NH_3)_nX_2$  ( $M = Cu, Ni, Co, Zn, Cd$ ;  $X = Cl, Br, I, SCN$ ;  $n = 2, 4, 6$ );
- сольваты:  $M(Solv)_nX_2$  ( $M = Ni, Co, Zn, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I, SCN$ ;  $Solv = ДМФ, \text{диметилсульфоксид}, ДМСО$ ;  $n = 2, 4$ );
- аминсольваты:  $M(NH_3)_n(Solv)_mX_2$  ( $M = Ni, Co$ ;  $X = Cl, Br, SCN$ ;  $Solv = H_2O, CH_3OH, ДМФ, ДМСО$ ;  $n = 1, 2, 4$ ;  $m = 1-5$ ).

Вторая схема реакции позволяет получать не только однородно-лигандные комплексы, например, с пиридином или этилендиамином и его производными, но и разнолигандные, содержащие, например, этилендиамин и моноэтаноламин.

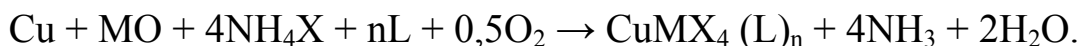
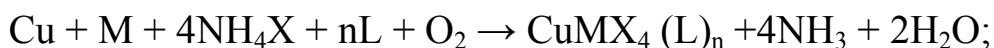
Широко используется также метод прямого синтеза с участием протонодонорных реагентов, например, аминспиртов, ацетилацетона, диметилглиоксима и 8-оксихинолина. Преимущества такого метода наиболее ярко проявляются при получении разнометалльных комплексов, содержащих два или три различных металла. С учетом протонодонорных свойств лигандов разработаны два основных метода прямого синтеза разнометалльных комплексов: «солевой» и «аммонийный».

«Солевой» метод — для протонодонорных лигандов:



Использование металла вместо его соли создает общий дефицит анионов в системе, что способствует депротонизации аминспирта, анионы которого выполняют мостиковые функции, объединяя атомы различных металлов.

«Аммонийный» метод — для апротонных лигандов:



При таком подходе довольно легко создавать дефицит лиганда в системе, что заставляет присутствующие анионы проявлять свои мостиковые функции и объединять атомы различных металлов.

Разработаны также прямые синтезы комплексов с использованием металлов как исходных веществ, в которых окислителями-активаторами являются галогены и другие окислители. Методы основаны на взаимодействии металла с лигандами и окислителями в неводных средах. Например, медь, никель, кобальт, железо и даже такие трудно растворимые в кислотах металлы, как молибден и

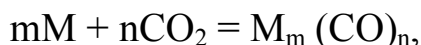




вольфрам, растворяются при нагревании в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетонитриле и некоторых других полярных растворителях в присутствии галогенов с образованием сольватокмплексов:



Метод газофазного синтеза основан на взаимодействии металлов в нулевой степени окисления (парообразный комплексобразователь) и лигандов в газовой фазе. Преимущество этого метода заключается в осуществлении его за один этап. Недостатки же таких синтезов связаны с использованием достаточно сложных вакуумных установок, высокими требованиями к газофазной устойчивости лигандов и сравнительно низкими выходами продуктов. При этом следует учитывать возможность не только термического разложения лигандов, но и различных превращений комплексных соединений. Поэтому наибольшая эффективность газофазных синтезов достигается соконденсацией паров металлов и лигандов при низких температурах (криосинтезы). Газофазный синтез применяется для синтеза комплексов как с неорганическими лигандами, так и с органическими. Примером реакций прямого газофазного синтеза является синтез ряда карбонильных комплексов металлов:



где  $M = Co, Mn, Cr, Fe, Ni, Pt, Pd, Rh, Ir, Cu, Ag$ ;  $m = 1-3$ ,  $n = 2-10$ .

## 8.2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### 8.2.1. Синтез координационных соединений в результате реакций обмена лигандов в водных растворах

#### 8.2.1.1. Синтез гидрата сульфата тетраамминмеди (II)

*Реактивы и оборудование:*

1. Сульфат меди (II) пентагидрат;
2. Концентрированный раствор аммиака;
3. Этиловый спирт;
4. 5%-ный раствор хлорида бария;
5. Раствор сульфида натрия;



6. Концентрированный раствор гидроксида натрия;
7. 2 н. раствор серной кислоты;
8. Универсальная индикаторная бумага;
9. Спиртовка;
10. Прибор для фильтрования.

Растворите 0,5 г мелко растертого пентагидрата сульфата меди (II) в 12,5 мл 15%-ного раствора аммиака. Если раствор получился мутным, то профильтруйте его. К фильтрату добавьте 7,5 мл этанола и оставьте на некоторое время на холоду. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на воронке со стеклянным фильтрующим дном и промойте вначале смесью этанола с концентрированным раствором аммиака (1 : 1), а затем этанолом. Полученное вещество перенесите в бюкс и взвесьте. Рассчитайте выход в процентах. Напишите уравнения реакций.

Рассмотрите кристаллы сульфата тетраамминмеди (II) под микроскопом и сравните с кристаллами пентагидрата сульфата меди (II).

*Идентификация продукта:*

Ярко-синие кристаллы, растворимы в воде, нерастворимы в этаноле. *Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса.*

1. Несколько кристалликов комплексного соединения растворите в небольшом количестве воды и разделите раствор на две пробирки. В первую пробирку с раствором комплексного соединения добавьте раствор хлорида бария для определения наличия сульфат-ионов. Во вторую пробирку добавьте раствор сульфида натрия. Наблюдайте образование темно-коричневого осадка сульфида меди (II).

2. Поместите несколько кристалликов сухой комплексной соли в пробирку и прокалите над пламенем спиртовки. Определите с помощью влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки, природу выделяющегося при разложении комплекса газа.

3. Проверьте устойчивость комплексного соединения в реакциях взаимодействия его с растворами: а) разбавленной серной кислоты; в) концентрированного раствора гидроксида натрия.

#### **8.2.1.2. Синтез бромида (иодида) гексаамминникеля (II)**

*Реактивы и оборудование:*

1. Нитрат никеля (II) гексагидрат (или хлорид никеля (II) гексагидрат);
2. Хлорид (иодид) натрия;



3. Концентрированный раствор аммиака;
4. Этиловый спирт;
5. Концентрированный раствор гидроксида натрия;
6. 2 н. раствор серной кислоты;
7. Спиртовой раствор диметилглиоксима;
8. Раствор сульфида натрия;
9. Универсальная индикаторная бумага;
10. Спиртовка;
11. Прибор для фильтрования.

Растворите 2,5 г гексагидрата нитрата никеля (II) в возможно малом объеме воды и добавьте полуторакратный избыток концентрированного 24%-ного раствора аммиака, чтобы выпавший вначале осадок полностью растворился. При необходимости раствор профильтруйте. Добавьте насыщенный при 25–30°C раствор бромиды (иодида) натрия, навеску которого определите по уравнению реакции. Выпавший осадок тотчас же отфильтруйте на стеклянном пористом фильтре и промойте вначале два раза раствором осадителя, затем концентрированным раствором аммиака, смесью спирта и концентрированного раствора аммиака (1 : 1) и, наконец, этиловым спиртом. Высушите комплексное соединение при температуре не выше 100°C. Напишите уравнения реакций. Определите массу продукта и рассчитайте выход в процентах. Рассмотрите кристаллы под микроскопом.

*Идентификация продукта:*

Фиолетовый мелкокристаллический порошок; при 176,5°C разлагается. В теплой воде разлагается с отщеплением  $\text{NH}_3$ ; не растворяется в концентрированном аммиаке и спирте.

*Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса.*

1. В пробирку с 1 или 2 каплями раствора аммиачного комплекса никеля (II) добавить 2 или 3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Наблюдать выпадение розово-красного осадка диметилглиоксимата никеля (II) (реакция Чугаева).

2. Поместить в пробирку несколько кристаллов аммиачного комплекса никеля (II) и прокалить в пламени спиртовки. Отметьте изменение цвета вещества. Определите с помощью влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки, природу выделяющегося при разложении комплекса газа.



3. Проверьте устойчивость комплексного соединения в реакциях взаимодействия его с растворами: а) сульфида натрия; б) разбавленной серной кислоты; в) концентрированного раствора гидроксида натрия.

### **8.2.1.3. Синтез тригидрата триоксалаattoферрата (III) калия**

*Реактивы и оборудование:*

1. Оксалат калия моногидрат;
2. Хлорид железа (III) гексагидрат;
3. Этиловый спирт;
4. 5%-ный раствор роданида калия;
5. 5%-ный раствор гексацианоферрата (II) калия;
6. Гексанитритокобальтат (III) натрия;
7. Водяная баня со льдом;
8. Спиртовка;
9. Прибор для фильтрации.

Поместите в химический стакан 6 г гидрата оксалата калия, добавьте 20 мл дистиллированной воды и нагрейте до растворения (не кипятите!). Во втором стакане растворите 3 г гексагидрата хлорида железа (III) в минимальном количестве холодной воды (около 6–10 мл). Добавьте раствор хлорида железа в теплый раствор оксалата калия и перемешайте. Охладите полученный раствор в бане со льдом для кристаллизации. (Защищайте раствор от яркого света!) Выпавшие кристаллы отделите на стеклянном пористом фильтре, промойте на фильтре 10 мл этилового спирта и для осушения несколько минут пропускайте воздух через фильтр. Определите массу вещества и выход продукта в процентах. (Препарат нельзя запаивать в ампулу!)

При необходимости перекристаллизуйте полученное вещество. Для этого препарат поместите в стакан, добавьте дистиллированной воды из расчета 2,6 мл на 1 г вещества и нагрейте до полного растворения. При наличии нерастворимых примесей раствор профильтруйте на воронке для горячего фильтрования. Фильтрат охладите в бане со льдом, выпавшие кристаллы отфильтруйте на стеклянном пористом фильтре, дважды промойте холодной дистиллированной водой (5 мл). Вещество перенесите в фарфоровую чашку и высушите в сушильном шкафу при 50°C в течение 30 мин. Сухие кристаллы поместите в бюкс и взвесьте. Рассчитайте выход в процентах. Напишите уравнения реакций.



*Идентификация продукта:*

Ярко-зеленые кристаллы, разлагаются на свету.

*Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса.*

1. Несколько кристалликов комплексного соединения растворите в небольшом количестве воды и разделите раствор на две пробирки. В одну пробирку добавьте раствор роданида калия, в другую — гексацианоферрата (II) калия. Отметьте изменение цвета растворов.

2. Определите наличие катионов калия в составе комплексного соединения, добавляя к его водному раствору раствор гексанитритокобальтата (III) натрия.

3. Поместите в пробирку несколько кристаллов комплексного соединения и прокалите в пламени спиртовки. Отметьте изменение цвета вещества.

#### **8.2.1.4. Синтез дигидрата диоксалатocupрата (II) калия**

*Реактивы и оборудование:*

1. Оксалат калия моногидрат;
2. Сульфат меди (II) пентагидрат;
3. Этиловый спирт;
4. Раствор сульфида натрия;
5. Гексанитритокобальтат (III) натрия;
6. Концентрированный раствор аммиака;
7. Водяная баня;
8. Колба Бунзена;
9. Воронка Бюхнера.

Раствор, полученный при растворении 3,13 г пентагидрата сульфата меди (II) в 10 мл воды, нагрейте до 90°C и при интенсивном перемешивании быстро добавьте в нагретый до 90 °C раствор, содержащий 9,2 г  $K_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  в 25 мл воды. Смесь охладите на водяной бане до 10 °C. Образующийся осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте 10 мл холодной воды и высушите на воздухе. Сухие кристаллы взвесьте и поместите в бюкс. Напишите уравнения реакций. Определите практический выход продукта.

*Идентификация продукта:*

Голубые кристаллы, разлагаются на свету, хорошо растворимы в тёплой воде. Водный раствор комплексного соединения со временем мутнеет вследствие образования нерастворимого  $CuC_2O_4$ .



*Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса.*

1. Определите наличие катионов калия в составе комплексного соединения, добавляя к его водному раствору раствор гексанитрито-кобальтата (III) натрия.

2. Поместите в пробирку несколько кристаллов комплексного соединения и прокалите в пламени спиртовки. Отметьте изменение цвета вещества.

3. Растворите несколько кристалликов комплексного соединения в воде и наблюдайте через некоторое время помутнение раствора.

4. Проверьте устойчивость комплексного соединения в реакциях взаимодействия его с растворами: а) сульфида натрия; б) концентрированного раствора аммиака.

#### ***8.2.1.5. Синтез глицината меди (II)***

*Реактивы и оборудование:*

1. Ацетат меди (II) моногидрат;
2. Аминоуксусная кислота (глицин);
3. Этиловый спирт;
4. Водяная баня;
5. Колба Бунзена;
6. Воронка Бюхнера.

По уравнению реакции рассчитайте количество аминоксусной кислоты и ацетата меди (II), необходимые для получения 5 г глицината меди (II). При нагревании растворить в минимальном количестве дистиллированной воды рассчитанное количество ацетата меди (II). К полученному насыщенному раствору добавить необходимое количество аминоксусной кислоты, растворённой в тёплой воде. Полученный синий раствор перелить в фарфоровую чашку, поставить на водяную баню и нагревать в течение 1,5 часов. Образующиеся серебристо-голубые кристаллы отделить на фильтре, промыть водно-спиртовым раствором, высушить на воздухе. Сухие кристаллы взвесить и поместить в бюкс. Определите практический выход продукта.

*Идентификация продукта:*

Серебристо-голубые пластинки, хорошо растворимые в тёплой воде.





## 8.2.2. Синтез координационных соединений в результате окислительно-восстановительных реакций в водных растворах

### 8.2.2.1. Синтез тригидрата трисоксалатохромата (III) калия

*Реактивы и оборудование:*

1. Оксалат калия моногидрат;
2. Щавелевая кислота;
3. Дихромат калия;
4. Гексанитритокобальтат (III) натрия;
5. 5%-ный раствор перманганата калия;
6. Водяная баня;
7. Фарфоровая чашка;
8. Прибор для фильтрации.

Растворите в 100 мл воды 3 г оксалата калия и 7 г щавелевой кислоты. К раствору добавьте при интенсивном перемешивании 2,5 г тонкоизмельченного дихромата калия. По окончании реакции упарьте раствор на водяной бане, оставив небольшое количество маточного раствора, и оставьте кристаллизоваться. Для инициирования кристаллизации потрите стеклянной палочкой фарфоровую чашку под слоем раствора. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на стеклянном пористом фильтре, высушите на воздухе и взвесьте. Рассчитайте выход в процентах. Рассмотрите кристаллы в отраженном и проходящем свете. Напишите уравнение реакции.

*Идентификация продукта:*

Темно-зеленые кристаллы в форме моноклинных призм с яркосиней опалесценцией, хорошо растворимы в воде.

*Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса.*

1. Определите наличие катионов калия в составе комплексного соединения, добавляя к его водному раствору раствор гексанитритокобальтата (III) натрия.

2. Поместите в пробирку несколько кристаллов комплексного соединения и прокалите в пламени спиртовки. Отметьте изменение цвета вещества.

3. Проверьте устойчивость комплексного соединения в реакциях взаимодействия его с растворами: а) сульфида натрия; б) подкисленного раствора перманганата калия.



#### 8.2.2.2. Синтез гексанитритокобальтата (III) натрия (комплекс Фишера)

*Реактивы и оборудование:*

1. Нитрит натрия;
2. Нитрат кобальта (II) гексагидрат;
3. 50%-ная уксусная кислота;
4. Этиловый спирт;
5. Диэтиловый эфир;
6. Прибор для фильтрования.

В термостойком стакане растворите 7 г нитрита натрия в 7 мл кипящей воды, затем раствор охладите до 50–60°C, добавьте 2,5 г гексагидрата нитрата кобальта (II) и по каплям прилейте 2,5 мл 50% уксусной кислоты (в вытяжном шкафу). Раствор постоянно перемешивайте до окончания процесса выделения оксидов азота.

Если навеска была загрязнена  $\text{KNO}_2$ , то при окислении раствора осаждается  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , в этом случае раствор по окончании окисления следует отфильтровывать с помощью фильтра Шотта. Основная масса соли  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  остается в фильтрате. После чего для кристаллизации  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  к прозрачному раствору прибавляют 10 мл 96% этилового спирта. Полученный осадок отфильтровывают при помощи воронки Бюхнера (или фильтра Шотта), промывают 2–3 раза небольшими порциями этилового спирта, затем высушивают на воздухе в течение 2–3 дней. После чего взвешивают и рассчитывают выход продукта.

*Идентификация продукта:*

Желтый кристаллический порошок; при нагревании выше 200°C разлагается.

*Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса.*

Несколько кристалликов полученного вещества растворите в 1–2 мл дистиллированной воды, нагретой до 50°C. Полученный раствор подкислите уксусной кислотой и добавьте несколько капель раствора хлорида калия. Наблюдайте выпадение осадка ярко-желтого цвета — гексанитритокобальтата (III) натрия-калия.

#### 8.2.2.3. Синтез хлорида гексаамминкобальта (III)

*Реактивы и оборудование:*

1. Хлорид аммония;
2. Хлорид кобальта (II) гексагидрат;



3. 25%-ный раствор аммиака;
4. 30%-ный раствор пероксида водорода;
5. 1%-ный раствор соляной кислоты;
6. Активированный уголь;
7. Водяная баня;
8. Прибор для фильтрования.

Растворите в 5 мл воды при комнатной температуре 4 г гексагидрата хлорида кобальта (II) и 3 г хлорида аммония. Добавьте к смеси 0,25 г активированного угля и 25 мл 25%-ного раствора аммиака. В полученную смесь прилейте маленькими порциями 30%-ный раствор пероксида водорода до прекращения выпадения осадка. Осадок вместе с активированным углем отфильтруйте вначале на неразогретой воронке для горячего фильтрования и промойте малыми порциями холодной воды до исчезновения в фильтрате красной окраски. Затем разогрейте воронку для горячего фильтрования и минимальными порциями кипящего 1%-ного раствора соляной кислоты растворите осадок хлорида гексааминкобальта (III). Соберите фильтрат в стакан и охладите в бане со льдом. Выпавшие кристаллы отделите на стеклянном пористом фильтре. Промойте вещество на фильтре сначала ледяной водой, а затем этиловым спиртом и высушите на воздухе. Сухие кристаллы перенесите в бюкс, взвесьте и рассчитайте выход в процентах. Напишите уравнения реакций.

*Идентификация продукта:*

Коричнево-красные или буро-оранжевые кристаллы, растворимость в воде 0,152 (0°C), 0,26 (20°C) моль/л.

*Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса.*

1. Поместите в пробирку несколько кристаллов аммиачного комплекса кобальта (III) и прокалите в пламени спиртовки. Отметьте изменение цвета вещества. Определите с помощью влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки, природу выделяющегося при разложении комплекса газа.

2. Несколько кристалликов комплексного соединения растворите в небольшом количестве воды и разделите раствор на две пробирки. В первую добавьте раствор нитрата серебра для определения наличия хлорид-ионов, вторую прокипятите.

3. Проверьте устойчивость комплексного соединения в реакциях взаимодействия его с растворами: а) сульфида натрия; б) разбавленной серной кислоты; в) концентрированного раствора гидроксида натрия.



#### 8.2.2.4. Синтез хлорида хлоропентаамминкобальта (III)

*Реактивы и оборудование:*

1. Хлорид аммония;
2. Хлорид кобальта (II) гексагидрат;
3. Концентрированный раствор аммиака;
4. 10%-ный раствор аммиака;
5. Концентрированная соляная кислота;
6. 10%-ный раствор соляной кислоты;
7. Водяная баня;
8. Прибор для фильтрования.

Растворите 2,5 г хлорида кобальта (II) в 25 мл концентрированного раствора аммиака и добавьте 20 г хлорида аммония. Через полученную смесь 3 ч пропускайте воздух или прибавьте рассчитанное количество пероксида водорода.

Перенесите раствор с осадком в химический стакан и при непрерывном перемешивании прилейте небольшими порциями 10%-ный раствор соляной кислоты до кислой реакции. Кислый раствор нейтрализуйте 10%-ным раствором аммиака до нейтральной реакции, а затем добавьте 2–3 мл его избытка. Стакан с полученной смесью поместите в водяную баню и грейте 1 ч, затем прилейте 35 мл концентрированной соляной кислоты и продолжите нагревание на водяной бане еще 40 мин.

Выпавшие после охлаждения раствора кристаллы отфильтруйте на стеклянном пористом фильтре, промойте 10%-ным раствором соляной кислоты, затем этиловым спиртом до нейтральной реакции фильтрата и высушите на воздухе. Сухое вещество перенесите в бюкс и взвесьте. Рассчитайте выход в процентах. Напишите уравнения реакций.

*Идентификация продукта:*

Рубиново-красные кристаллы, растворимость в воде 0,0089 (0°C), 0,0225 (25°C) моль/л.

*Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса:*

1. Прокипятите нейтральный водный раствор продукта синтеза. Наблюдайте образование синего осадка  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

2. Поместите несколько кристалликов сухой комплексной соли в фарфоровую чашку для выпаривания и прокалите над пламенем спиртовки. Определите с помощью влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки, природу выделяющегося при



разложении комплекса газа. Наблюдайте образование фиолетово-синего порошка  $\text{CoCl}_2$ . Растворите порошок в воде. Наблюдайте образование раствора розового цвета.

### ***8.2.2.5. Синтез тригидрата сульфата карбонатотетраамминкобальта (III)***

*Реактивы и оборудование:*

1. Сульфат кобальта (II) гептагидрат;
2. Карбонат аммония;
3. Концентрированный раствор аммиака;
4. Активированный уголь;
5. Концентрированный раствор пероксида водорода;
6. Водяная баня;
7. Колба Бунзена;
8. Фильтр Шотта.

Растворите 4,7 г  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды и прилейте к раствору 10 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , растворённого в 50 мл воды и 25 мл концентрированного раствора аммиака. К полученному тёмно-фиолетовому раствору добавьте 0,25 г активированного угля и прилейте маленькими порциями 30%-ный раствор пероксида водорода до изменения цвета раствора на кроваво-красный. Полученный раствор отфильтруйте на стеклянной конической воронке через бумажный фильтр («красная лента») для удаления активированного угля. Фильтрат упарьте на водяной бане до объема 20 мл. При медленном охлаждении выделяется в значительном количестве соль в виде гранатово-красных кристаллов. Сухие кристаллы взвесьте и поместите в бюкс. Определите практический выход продукта.

*Идентификация продукта:*

Гранатово-красные кристаллы хорошо растворимые в воде.

*Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса:*

1. В слабо подкисленных растворах гидролизуетсся с образованием сульфата диакватетраамминкобальта (III), кипячение полученного раствора приводит к образованию осадков  $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3$  и  $\text{CoO}$ .

2. Несколько кристалликов комплексного соединения растворите в небольшом количестве воды и разделите раствор на две пробирки. В первую пробирку с раствором комплексного соединения добавьте раствор хлорида бария для определения наличия сульфат-ионов.



Во вторую пробирку добавьте раствор сульфида натрия. Наблюдайте образование чёрного осадка.

3. Поместите несколько кристалликов сухой комплексной соли в фарфоровую чашку для выпаривания и прокалите над пламенем спиртовки. Отметьте изменение цвета вещества. Определите с помощью влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки, природу выделяющегося при разложении комплекса газа. Растворите порошок в воде.

#### **8.2.2.6. Синтез нитрата гексаамминкобальта (III)**

*Реактивы и оборудование:*

1. Нитрат кобальта (II) гексагидрат;
2. Нитрат аммония;
3. Концентрированный раствор аммиака;
4. Активированный уголь;
5. Концентрированный раствор пероксида водорода;
6. Концентрированный раствор азотной кислоты;
7. Водяная баня;
8. Колба Бунзена;
9. Фильтр Шотта.

Рассчитанное по уравнению реакции количество нитрата кобальта (II) гексагидрата, необходимое для получения 5 г координационного соединения, растворите в небольшом количестве воды, добавьте 5 г нитрата аммония, 0,3 г активированного угля и 15 мл концентрированного раствора аммиака. Для окисления через полученный раствор пропускайте воздух в течение 4 часов или прилейте маленькими порциями 30%-ный раствор пероксида водорода до изменения цвета раствора. По окончании окисления прилейте 1,5 мл концентрированной азотной кислоты и нагрейте на водяной бане. Горячий раствор отфильтруйте от угля, к фильтрату добавьте 13 мл конц. азотной кислоты, охладите смесь проточной водой. Выпавшие кристаллы-розово-оранжевого цвета промойте спиртом, высушите на воздухе. Сухие кристаллы взвесьте и поместите в бюкс. Определите практический выход продукта.

*Идентификация продукта:*

Жёлтые или оранжево-розовые кристаллы, плохо растворимые в воде.





*Проведите качественные реакции, подтверждающие состав комплекса:*

1. Поместите несколько кристалликов сухой комплексной соли в фарфоровую чашку для выпаривания и прокалите над пламенем спиртовки. Отметьте изменение цвета вещества. Определите с помощью влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки, природу выделяющегося при разложении комплекса газа.

2. Прокипятите нейтральный водный раствор продукта синтеза. Наблюдайте образование осадка.

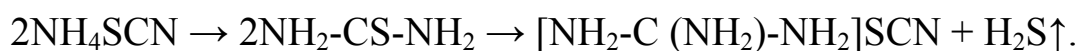
3. Проверьте устойчивость комплексного соединения в реакциях взаимодействия его с растворами: а) сульфида натрия; б) разбавленной серной кислоты; в) концентрированного раствора гидроксида натрия.

#### **3.2.2.4. Синтез диамминтетратиоцианатохромата (III) аммония**

*Реактивы и оборудование:*

1. Дихромат аммония;
2. Тиоцианат аммония;
3. Две фарфоровые чашки;
4. 25%-ный раствор аммиака;
5. Песчаная баня;
6. Прибор для фильтрования.

Синтез диамминтетратиоцианатохромата (III) аммония (соли Рейнеке) сопровождается образованием побочного продукта диамминтетратиоцианатохромата (III) гуанидиния (соли Морланда), выпадающего в виде мелких розовых кристаллов. Образование побочного продукта реакции происходит в результате перегруппировки и частичного разложения при нагревании исходного тиоцианата аммония до тиоцианата гуанидиния:



Приготовьте в одной фарфоровой чашке смесь 4,2 г тонкорастертого дихромата аммония и 5 г тиоцианата аммония. Другую фарфоровую чашку с 20 г тиоцианата аммония поместите в вытяжном шкафу на песчаную баню и осторожно нагрейте при постоянном перемешивании стеклянной палочкой до начала плавления. Продолжая перемешивание, внесите в тиоцианат аммония небольшими порциями (примерно по 1 г) смесь дихромата аммония с тиоцианатом аммония из первой чашки. Температура расплава не должна превышать 160°C.



После прибавления всего количества смеси снимите чашку с песчаной бани и, продолжая непрерывное перемешивание, охладите до комнатной температуры.

Полученный продукт разотрите в ступке и перенесите в стакан. Прибавьте 20 мл ледяной воды, смесь хорошо перемешайте стеклянной палочкой и оставьте отстаиваться 15 мин. Нерастворившийся осадок отделите от маточного раствора фильтрованием на стеклянном пористом фильтре. Осадок, не промывая, внесите в стакан с 30 мл воды, нагретой до 60°C, и перемешайте. Горячий раствор с температурой 60°C отфильтруйте на воронке для горячего фильтрования с бумажным фильтром. (Растворение и фильтрование проводите в вытяжном шкафу! При нагревании раствора выше 60°C происходит быстрое разложение комплексов, сопровождающееся голубым окрашиванием раствора.) Осадок на фильтре состоит из диамминтетратиоцианатохромата (III) гуанидиния. Оставьте маточный раствор медленно охлаждаться на ночь. Кристаллы отделите от маточного раствора на стеклянном пористом фильтре и, не промывая, высушите на воздухе.

Перенесите сухие кристаллы диамминтетратиоцианатохромата (III) аммония в заранее взвешенный бюкс и взвесьте. Рассчитайте выход (в %) по отношению к взятому количеству дихромата аммония. Напишите уравнения реакций. Рассмотрите полученные кристаллы под микроскопом и отметьте их форму.

#### *Идентификация продукта:*

Блестящие рубиново-красные пластинки, чувствительные к действию света. При высушивании при 100°C теряют кристаллизационную воду и образуют ярко-красные кубики или ромбододекаэдры. Кристаллы обеих форм хорошо растворяются в холодной воде, спирте, ацетоне, образуя растворы красного цвета. В водном растворе соль постепенно разлагается. При комнатной температуре раствор устойчив до двух недель, при нагревании выше 65°C разложение происходит очень быстро — раствор синее и выделяется цианистый водород.

### **8.3. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ**

#### **В а р и а н т 1**

1. Объясните, почему триоксалатоферрат (III) калия необходимо хранить в темноте? Ответ подтвердите уравнением химической реакции.



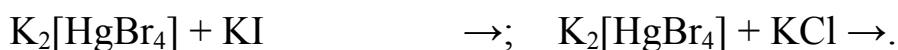
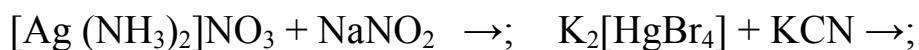
2. Изменение энергии Гиббса для процесса  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$  при  $25^\circ\text{C}$  равно  $137 \text{ кДж/моль}$ . Вычислите константу нестойкости данного комплекса.

3. Используя ТКП, объясните, почему комплексный ион  $[\text{AuCl}_2]^-$  в водном растворе бесцветный, а  $[\text{AuCl}_4]^-$  окрашен в жёлтый цвет.

### В а р и а н т 2

1. Объясните, почему при растворении оксалата калия в воде при синтезе триоксалатоферрата (III) калия нельзя допускать перегрева раствора, а синтезированный триоксалатоферрат (III) калия нельзя запаивать в ампулу. Ответ подтвердите уравнением химической реакции.

2. Пользуясь значениями констант нестойкости, определите, в каких случаях произойдёт реакция внутрисферного замещения:



3. Используя ТКП, объясните, почему комплексный ион  $[\text{CuCl}_2]^-$  в водном растворе бесцветный, а  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  окрашен в зелёный цвет.

### В а р и а н т 3

1. Поясните, с какой целью комплексная соль гексанитритокобальтат (III) натрия используется в аналитической химии. Ответ подтвердите уравнением реакции.

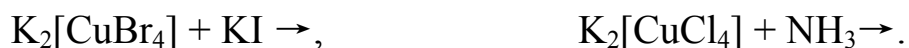
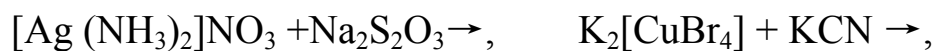
2. Объясните, будет ли осадок  $\text{CuS}$  растворяться в растворах аммиака и  $\text{KCN}$ . Запишите уравнения реакций и ответ подтвердите расчётами.

3. Объясните, с чем связано изменение цвета водных растворов, содержащих следующие комплексные частицы:  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (синезелёный),  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (розовый).

### В а р и а н т 4

1. Объясните, почему синтез хлорида гексаамминкобальта (III) проводится в присутствии активированного угля и избытка хлорида аммония.

2. Пользуясь значениями констант нестойкости, определите, в каких случаях произойдет реакция внутрисферного замещения:



3. Объясните, с чем связано изменение цвета водных растворов, содержащих следующие комплексные частицы:  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  (салатово-зелёный),  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (голубой).

#### В а р и а н т 5

1. Объясните необходимость последовательной промывки выпавшего осадка бромида (иодида) гексаамминникеля (II) раствором осадителя, концентрированным раствором аммиака, смесью спирта и концентрированного раствора аммиака и, наконец, этиловым спиртом.

2. Рассчитайте изменение энергии Гиббса для процесса:

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ , если константа нестойкости комплекса при  $25^\circ\text{C}$   $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  составляет  $1,1 \cdot 10^{-21}$ .

3. Сопоставьте описание электронного строения, магнитных и оптических свойств комплексов  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  методами ВС и ТКП.

#### В а р и а н т 6

1. Объясните, чем обусловлена светочувствительность оксалатных комплексов железа (III), кобальта (III) и меди (II). Напишите уравнения реакций их разложения на свету.

2. Для каких из приведенных комплексных соединений может быть характерна цис- и транс-изомерия: хлорида фторотриаквамеди (II), дихлородиадминплатины (II), тетранитродиадминкобальтата (III) калия, дибромодиоксалатоиридата (III) натрия?

3. Объясните следующие наблюдения. При действии  $\text{H}_2\text{S}$  на растворы, содержащие соответственно ионы  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  и  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , выпадает черный осадок. Действие  $\text{KI}$  вызывает выделение желтого осадка только из первого раствора. При добавлении же  $\text{NaCl}$  образование осадков не происходит. Чем объяснить различие в устойчивости комплексов  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  и  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ? Ответ подтвердите расчётами.

#### В а р и а н т 7

1. Определите, будет ли идти химическое взаимодействие при сливании растворов: а)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  и  $\text{NaCN}$ ; б)  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  и  $\text{NH}_3$ ; в)  $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  и  $\text{KCN}$ ; г)  $\text{KAuCl}_4$  и  $\text{KBr}$ . Ответ подтвердите расчётами.

2. Используя ТКП, объясните, почему комплексный ион  $[\text{CuCl}_2]^-$  в водном растворе бесцветный,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  окрашен в зелёный цвет,  $[\text{Cuen}_2]^{2+}$  — в фиолетовый.

3. Для синтеза аммиачного комплекса кобальта (III) соль кобальта (II) окисляют кислородом воздуха в присутствии лиганда. Можно ли получить оксалатный комплекс кобальта (III), окисляя соль ко-



бальта (II) кислородом? Если нет, то какие окислители целесообразно использовать?

### В а р и а н т 8

1. Объясните, почему при растворении оксалата калия в воде при синтезе триоксалатоферрата (III) калия нельзя допускать перегрева раствора, а синтезированный триоксалатоферрат (III) калия нельзя запаивать в ампулу. Ответ подтвердите уравнением химической реакции.

2. Хлорид кобальта (III) образует с аммиаком соединения следующего состава:  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  и  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Действие раствора  $\text{AgNO}_3$  приводит к осаждению  $2/3$  хлорид-ионов из первого соединения и  $1/3$  хлорид-ионов — из второго. Измерения электрической проводимости растворов этих соединений показывают, что первое распадается на 3 иона, а второе — на 2 иона. Каково координационное строение указанных соединений? Запишите их формулы и дайте название по международной номенклатуре.

3. Опишите электронное строение, определите магнитные и оптические свойства следующих комплексных частиц:  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ ;  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  методами ВС и ТКП.

### В а р и а н т 9

1. Объясните, почему триоксалатоферрат (III) калия и диоксалатocupрат (II) калия необходимо хранить в темноте? Ответ подтвердите уравнениями химической реакции.

2. Сопоставьте описание электронного строения, магнитных и оптических свойств комплексов  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{CoCl}_6]^{4-}$  методами ВС и ТКП.

3. Используя ТКП, объясните, почему комплексный ион  $[\text{AuCl}_2]^-$  в водном растворе бесцветный, а  $[\text{AuCl}_4]^-$  окрашен в жёлтый цвет.

### В а р и а н т 10

1. В растворе соли состава  $\text{CoCO}_3\text{Cl} \cdot 4\text{NH}_3$  отсутствуют характерные реакции на молекулы  $\text{NH}_3$ , ионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Все хлорид-ионы, содержащиеся в составе этой соли, образуют осадок хлорида серебра. Измерение электрической проводимости приводит к заключению, что формульная единица соли распадается на два иона. Каково координационное строение соли? Какова степень окисления центрального атома и дентатность иона  $\text{CO}_3^{2-}$ ? Запишите формулу соединения и дайте название по международной номенклатуре. Предложите методику его синтеза.



2. В спектре поглощения комплексной частицы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  наблюдаются три характерные полосы поглощения при 338, 472 и 769 нм. Укажите, какие (или какая) из них обуславливают окраску комплексного соединения. Вычислите параметр расщепления кристаллическим полем этого комплексного иона.

3. Объясните, почему синтез хлорида гексаамминкобальта (III) проводится в присутствии избытка хлорида аммония.

#### В а р и а н т 11

1. Опишите темплатный метод синтеза координационных соединений. Объясните особенности этих реакций и направление их протекания.

2. При действии на соль состава  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{NCS}\cdot 5\text{NH}_3$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  не наблюдается характерного красного окрашивания, связанного с образованием  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ . Отсутствуют также характерные реакции на кобальт и аммиак. Исследование показало, что соль распадается на три иона. Каково координационное строение этой соли? Запишите формулу соединения и дайте название по международной номенклатуре.

3. Какова окраска соединений никеля (II) в водных растворах, если для иона  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  энергия расщепления кристаллическим полем равна  $180,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ? Ответ подтвердите расчётом длины волны поглощения.

#### В а р и а н т 12

1. Хлорид кобальта (III) образует с аммиаком соединения состава  $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$  и  $\text{CoCl}_3\cdot 5\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ . Действие раствора  $\text{AgNO}_3$  приводит к осаждению всех хлорид-ионов из этих соединений. Измерения электрической проводимости растворов этих соединений показывают, что они распадаются на 4 иона. Каково координационное строение данных соединений? Запишите их формулы и дайте названия по международной номенклатуре.

2. Для комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  энергия расщепления кристаллическим полем d-подуровня иона  $\text{Fe}^{3+}$  составляет  $933,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . При какой длине волны находится максимум поглощения видимого света этим ионом?

3. Для синтеза аммиачного комплекса кобальта (III) соль кобальта (II) окисляют кислородом воздуха в присутствии лиганда. Можно ли получить оксалатный комплекс кобальта (III), окисляя соль кобальта (II) кислородом? Если нет, то какие окислители целесообразно использовать?





### В а р и а н т 13

1. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций в синтезе координационных соединений в водных растворах. Объясните особенности этих реакций и направление их протекания.

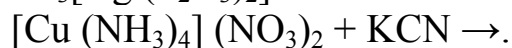
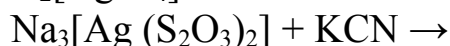
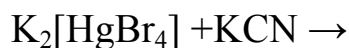
2. Сопоставьте описание электронного строения, магнитных, оптических и окислительно-восстановительных свойств комплексов  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{CoF}_6]^{4-}$  методами ВС и ТКП.

3. Используя ТКП, объясните, почему комплексный ион  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  в водном растворе бесцветный, а  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$  окрашен в зелёный цвет.

### В а р и а н т 14

1. Объясните, чем обусловлена фоточувствительность оксалатных комплексов железа (III), кобальта (III) и меди (II). Напишите уравнения реакций их разложения на свету.

2. Пользуясь таблицей констант нестойкости, определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов. Укажите для этих случаев молекулярные и ионные формы уравнений:



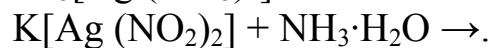
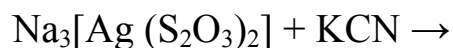
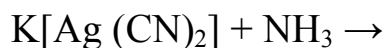
3. Для каких из приведенных комплексных соединений может быть характерна цис- и транс-изомерия: бромида хлоротриаквамеди (II), дихлородиаминоплатины (II), тетранитродиаминокобальтата (III) калия, дибромодиоксалатокобальтата (III) натрия.

### В а р и а н т 15

1. Объясните необходимость последовательной промывки осадка бромида гесаамминникеля (II) раствором осадителя, концентрированным раствором аммиака, смесью спирта и конц. раствора аммиака и, наконец, спиртом.

2. Объясните следующие наблюдения. При действии  $\text{Na}_2\text{S}$  на растворы, содержащие соответственно ионы  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  и  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , выпадает черный осадок. Действие  $\text{KI}$  вызывает выделение желтого осадка только из первого раствора. При добавлении же  $\text{NaCl}$  образование осадков не происходит. Чем объяснить различие в устойчивости комплексов  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  и  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ? Ответ подтвердите расчётами.

3. Пользуясь значениями констант нестойкости, определить, в каких случаях произойдет реакция внутрисферного замещения:



## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

### Плотность водных растворов некоторых неорганических веществ при 20°C

$\omega, \%$	$\rho, \text{г/мл}$	$\omega, \%$	$\rho, \text{г/мл}$
HCl		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
5	1,023	5	1,025
10	1,047	10	1,053
15	1,073	15	1,082
20	1,098	20	1,113
25	1,124	30	1,180
30	1,148	40	1,254
35	1,174	50	1,335
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>	
5	1,032	5	1,026
10	1,066	10	1,054
15	1,102	15	1,084
20	1,139	20	1,115
25	1,178	30	1,180
30	1,218	40	1,247
40	1,303	50	1,310
50	1,395	60	1,366
60	1,498	68	1,404
70	1,611	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	
80	1,727	5	0,985
90	1,813	10	0,958
96	1,840	20	0,923
98	1,841	25	0,907
NaOH		KOH	
4,7	1,050	5,1	1,045
10,1	1,110	10,0	1,090
20,1	1,220	20,4	1,190
25,6	1,280	25,4	1,240
30,2	1,330	30,2	1,290
40,0	1,430	40,4	1,400
48,4	1,510	50,0	1,510



**Растворимость неорганических веществ в 100 г H<sub>2</sub>O воды  
при данной температуре, г**

Формула	Кристаллогидрат*	Температура, °C							
		0	20	30	40	50	60	80	100
AgNO <sub>3</sub>		122	222	300	376	455	525	669	952
AlCl <sub>3</sub>	6H <sub>2</sub> O	43,8	45,9	46,6	47,3	—	48,1	48,6	49,0
BaCl <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O	31,6	35,7	38,2	40,7	43,6	46,4	52,4	58,8
CaSO <sub>4</sub>	2H <sub>2</sub> O	0,176	0,204	0,209	0,210	—	0,205	0,197	0,162
CuSO <sub>4</sub>	5H <sub>2</sub> O	14,3	20,7	25,0	28,5	33,3	40,0	55,0	75,4
FeSO <sub>4</sub>	7H <sub>2</sub> O	15,65	26,5	32,9	40,2	48,6	—	—	—
FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	43,6	—
KCl		27,6	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	51,1	56,7
KClO <sub>3</sub>		3,3	7,4	10,5	14,0	19,3	25,9	39,7	56,2
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		58,2	61,7	63,4	65,2	66,8	68,6	72,1	75,6
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		5,0	13,1	18,2	29,2	37,0	50,5	73,0	102,0
KNO <sub>3</sub>		13,3	31,6	45,8	63,9	85,5	110	169	246
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	10H <sub>2</sub> O	1,3	2,7	3,9	6,7	10,5	20,3	—	—
NaBrO <sub>3</sub>		27,5	34,5	—	50,2	—	62,5	75,7	90,9
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10H <sub>2</sub> O	7,0	21,5	38,8	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	—	—	50,5	48,5	—	46,4	45,8	45,5
NaCl		35,7	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	38,4	39,8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10H <sub>2</sub> O	5,0	19,4	40,8	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7H <sub>2</sub> O	19,5	44,0	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		—	—	50,4	48,8	46,7	45,3	43,3	42,5
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5H <sub>2</sub> O	52,5	70,1	84,7	102,6	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	206,6	—	—
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	245	266
ZnSO <sub>4</sub>	6H <sub>2</sub> O	—	—	—	70,1	77,0	—	—	—
ZnSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	86,6	80,8

\* Число молекул воды в кристаллогидрате, находящемся в равновесии с насыщенным раствором.



**Стандартные энтальпии образования,  
энтропия и энергия Гиббса образования веществ при 298,15 К**

<i>Вещество</i>	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
AgNO <sub>3</sub> (кр)	–125	+141	–34
Al (кр)	0	+28	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	–1675	+51	–1582
Al (OH) <sub>3</sub> (кр)	–1315	+70	–1157
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	–1332	+245	–1178
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр)	–925	+105	–782
BCl <sub>3</sub> (г)	–403	+290	–388
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	–1254	+78	–1182
BaCO <sub>3</sub> (кр)	–1213	+112	–1134
Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр)	–992	+213	–797
BaO (кр)	–548	+70	–518
Ba (OH) <sub>2</sub> (кр)	–943	+100	–855
BeO (кр)	–599	+14	–569
BeCl <sub>2</sub> (кр)	–496	+76	–468
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	–575	+151	–494
C (графит)	0	+6	0
CO (г)	–110	+198	–137
CO <sub>2</sub> (г)	–394	+214	–394
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	–1207	+92	–1128
Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр)	–939	+193	–743
CaO (кр)	–635	+40	–604
Ca (OH) <sub>2</sub> (кр)	–985	+83	–898
CdO (кр)	–258	+55	–228
CrO <sub>3</sub> (кр)	–585	+67	–505
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	–1141	+81	–1059
Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр)	–310	+192	–117
Cu <sub>2</sub> O (кр)	–173	+93	–151
CuO (кр)	–156	+43	–128
CuS (кр)	–53	+67	–54
CuSO <sub>4</sub> (кр)	–771	+109	–662
Fe (кр)	0	+27	0
FeCO <sub>3</sub> (кр)	–738	+95	–665
FeO (кр)	–265	+61	–244
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	–824	+87	–742



<i>Вещество</i>	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр)	–1117	+146	–1014
Fe (OH) <sub>3</sub> (кр)	–827	+105	–700
H <sub>2</sub> (г)	0	+131	0
H <sub>2</sub> O (г)	–242	+189	–229
H <sub>2</sub> O (ж)	–286	+70	–237
Hg (ж)	0	+76	0
Hg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	–392	—	–184
HgO (красн. кр)	–91	70	–59
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (кр)	–1150	+156	–1065
KNO <sub>3</sub> (кр)	–492	+133	–393
KOH (кр)	–425	+79	–379
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (кр)	–1216	+90	–1133
LiNO <sub>3</sub> (кр)	–482	+88	–375
LiOH (кр)	–485	+43	–439
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр)	–1436	+114	–1321
Mg	0	+33	0
MgCO <sub>3</sub> (кр)	–1096	+65	–1012
MgO (кр)	–601	+27	–569
Mg (OH) <sub>2</sub> (кр)	–925	+63	–834
MnCO <sub>3</sub> (кр)	–882	+110	–811
MnO (кр)	–385	+62	–363
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	–958	+110	–880
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр)	–1388	+155	–1283
MnO <sub>2</sub> (кр)	–521	+53	–467
NO (г)	+91	+211	+87
NO <sub>2</sub> (г)	+34	+240,06	+52
NaAlO <sub>2</sub> (кр)	–1133	+70	–1069
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (кр)	–1130	+138	–1048
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (ж)	$\Delta H_{\text{пл.}} 28$	–	–
NaNO <sub>3</sub> (кр)	–468	+117	–366
NaOH (кр)	–426	+64	–381
NaOH (ж)	$\Delta H_{\text{пл.}} 6,4$	–	–
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (кр)	–1561	+114	–1467
Ni (кр)	0	+30	0
NiO (кр)	–240	+38	–212
O <sub>2</sub> (г)	0	+205	0
PbCO <sub>3</sub> (кр)	–700	+130	–626
Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр)	–452	+218	–257



Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(К·моль)	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
PbO (желт. кр)	-218	+69	-188
PbO (красн. кр)	-219	+66	-189
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр)	-723	+211	-606
PbO <sub>2</sub> (кр)	-277	+72	-218
SO <sub>2</sub> (г)	-297	+248	-300
SiO <sub>2</sub> (кварц, кр)	-911	+42	-857
SnO (кр)	-286	+56	-257
SnO <sub>2</sub> (кр)	-581	+52	-520
SrO (кр)	-590	+54	-560
Ti (кр)	0	+30	0
TiCl <sub>4</sub> (ж)	-804	+252	-737
TiCl <sub>4</sub> (г)	-763	+355	-727
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	-939	+50	-883
TiO <sub>2</sub> (рутил)	-945	+50	-889
V (кр)	0	+29	0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр)	-1550	+131	-1419
ZnCO <sub>3</sub> (кр)	-813	+80	-731
ZnO (кр)	-351	+44	-321
Zn(OH) <sub>2</sub> (кр)	-645	+77	-556

Таблица 4

**Константы нестойкости одноядерных комплексов  
в водном растворе при 298,15 К**

Комплекс	$K_H$	Комплекс	$K_H$
Ag (CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$1,4 \cdot 10^{-20}$	Cu (CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$1,0 \cdot 10^{-24}$
Ag (CN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$1,6 \cdot 10^{-22}$	Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	$1,3 \cdot 10^{-13}$
Ag (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$5,9 \cdot 10^{-8}$	HgBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1,0 \cdot 10^{-21}$
Ag (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Hg (CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1,1 \cdot 10^{-39}$
Ag (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	$2,5 \cdot 10^{-14}$	HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$6,0 \cdot 10^{-16}$
AuBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$3,2 \cdot 10^{-32}$	HgI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1,5 \cdot 10^{-30}$
AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$5,0 \cdot 10^{-22}$	Hg (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	$3,4 \cdot 10^{-8}$
Cd (CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$7,8 \cdot 10^{-18}$	Ni <sup>2+</sup>	$7,8 \cdot 10^{-20}$
Cd (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	$4,3 \cdot 10^{-8}$	Ni (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	$4,9 \cdot 10^{-9}$
Cd (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	$7,2 \cdot 10^{-6}$	Zn (CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$2,4 \cdot 10^{-20}$

en — этилендиамин NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.





**Стандартные электродные потенциалы  
в водном растворе при 298,15 К**

<i>Электродный процесс</i>	<i>E°, В</i>
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,80
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,50
$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,80
$\text{NaBiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Na}^+ + 3\text{OH}^-$	+0,37
$\text{Br}_2 (\text{ж}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
$\text{Cl}_2 (\text{г}) + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	+1,38
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,85
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,48
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_6^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,17
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,34
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0,52
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	+0,16
$\text{CuCl} + e^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,14
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- = \text{CuCl}$	+0,54
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- = \text{CuBr}$	+0,64
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	+0,86
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,04
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,54
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,13
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,73



<i>Электродный процесс</i>	<i>E°, В</i>
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+1,15
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,45
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
$2\text{NO}_3^- + 11\text{H}_2\text{O} + 14e^- = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 16\text{OH}^-$	-0,14
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,88
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,77
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,23
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+1,96
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,14
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азотная кислота, 55  
Анионит, 100  
Аппарат Киппа, 33  
Ареометр, 46  
Ацетат меди (II), 108
- Бани  
    водяная, 22  
    песочная, 23  
Бисоксалатокупрат (II) калия, 162  
Бромид гексаамминникеля (II), 160  
Бромоводородная кислота, 110  
Бумага фильтровальная, 28  
Бюретка, 16
- Взвешивание, 18  
Воронки, 14  
    воронка Бюхнера, 14, 17  
    делительная воронка, 14  
    капельная воронка, 14  
    фильтр Шотта, 14  
Выпаривание, 23  
Высаливание, 98  
Высушивание  
    газы, 41  
    твердые вещества, 24
- Газометр, 35  
Газы  
    высушивание, 41  
    очистка, 39  
    хранение, 34  
Гексанитритокобальтат (III) натрия, 165  
Гидроксид калия, 52  
Гидроксид натрия, 52  
Глицинат меди (II), 163
- Декантация, 27  
Диамминтетратиоцианатохромат (III) аммония, 170  
Дихромат аммония, 106
- Железо, 90
- Зажигательная смесь, 87
- Измельчение, 20  
Изоморфизм, 64  
Иод, 121  
Иодат калия, 127  
Иодид аммония, 124  
Иодид гексаамминникеля (II), 160  
Иодид калия, 125  
Иодистый азот, 123  
Иодоводородная кислота, 110  
Ионит, 100  
Ионно-обменные реакции, 97  
Ионообменная смола, 101
- Кадмий, 144  
Катионит, 100  
Кобальт, 90  
Колбонагреватель, 21  
Колбы, 12  
    колба Бунзена, 12  
    колба Вюрца, 12  
    колба круглодонная, 12  
    колба мерная, 12, 16  
    колба плоскодонная, 12  
Комплекс Фишера. См. Гексанитритокобальтат (III) натрия  
Константа ионного обмена, 102  
Координационные соединения, 151  
Кристаллизатор, 13  
Кристаллизация  
    изогидрическая, 98  
    изотермическая, 98
- Лиотропный ряд, 102
- Марганец, 90, 144  
Массовая доля, 47  
Медь, 122, 143, 145  
Мерный цилиндр, 16  
Метаванадат аммония, 107  
Металлотермия, 76  
Молярная концентрация, 50
- Нагревание, 21  
Никель, 90  
Нитрат гексаамминкобальта (III), 169



Нитрат железа (III), 130  
 Окислительно-восстановительные реакции, 116  
 Оксалат калия, 107  
 Оксиды  
     железа (III), 85  
     магния, 86  
     марганца (IV), 146  
     хрома (VI), 105  
     цинка, 86  
 Ортоборная кислота, 104  
 Перекристаллизация, 64  
     антирастворителем, 65  
     охлаждением, 65  
 Перемешивание, 20  
 Перманганат калия, 57  
 Пероксид бария, 103  
 Печь муфельная, 22  
 Пипетка Мора, 16  
 Плитка электрическая, 21  
 Правило  
     Йергенсена, 153  
     Пейроне, 153  
 Приготовление водных растворов  
     кислот, 53  
     солей, 56  
     щелочей, 51  
 Прокаливание, 21  
 Промывалка, 13  
 Промывание осадков, 31  
 Процентная концентрация, 47  
 Рафинирование, 139  
 Реактивы, 9  
 Серная кислота, 54  
 Склянка Вульфа, 15  
 Склянка Тищенко, 39  
 Смешивание, 20  
 Соль Рейнеке. См.  
     Диамминтетратиоцианатохромат (III) аммония  
 Соляная кислота, 54  
 Соосаждение, 64  
 Сосуд Дьюара, 35  
 Ступка, 17  
 Сульфат железа (II), 129  
 Сульфат карбонатотетраамминкобальта (III), 168  
 Сульфат тетраамминмеди (II), 159  
 Темплатный синтез, 154  
 Термические методы синтеза, 76  
 Тигель, 17  
 Тиосульфат натрия, 58, 127  
 Тиоцианат калия, 56  
 Трисоксалатоферрат (III) калия, 161  
 Трисоксалатохромат (III) калия, 164  
 Удельная обменная емкость, 100  
 Удельный тепловой эффект, 79  
 Уксусная кислота, 56  
 Феррохром, 91  
 Фильтрование, 27  
     вакуумное, 29  
     горячее, 31  
 Флюсовые добавки, 82  
 Хлорид бария, 58  
 Хлорид гексаамминкобальта (III), 166  
 Хлорид меди (I), 131  
 Хлорид меди (II), 132  
 Хлорид хлоропентаамминкобальта (III), 167  
 Холодильник, 15  
 Хром, 89  
 Хромат калия, 57  
 Хромовая смесь, 17  
 Цинк, 145  
 Часовое стекло, 13  
 Шихта, 79  
 Шкаф сушильный, 22  
 Эквивалентная концентрация, 50  
 Эксикатор, 15  
 Электролиз, 138



ПРАКТИКУМ  
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

*Учебное пособие*

Корректурa Л. Г. Савельевой  
Верстка Л. А. Овчинниковой

---

Подписано в печать 19.03.2020. Формат 60 × 84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Объем 11,75 усл. печ. л. Тираж 35 экз. Заказ № 46к  
Издательство РГПУ им. А. И. Герцена.  
191186, С.-Петербург, наб. р. Мойки, 48

---

Типография РГПУ. 191186, С.-Петербург, наб. р. Мойки, 48

