

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В.И. УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К СИНТЕЗАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

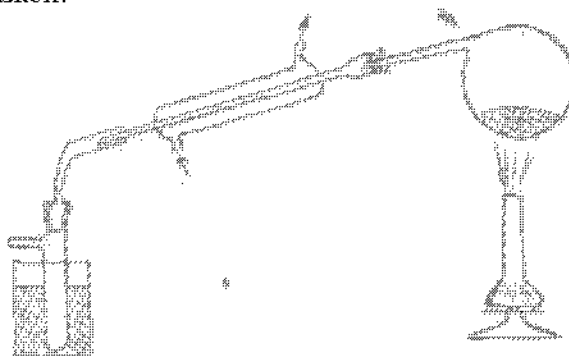
КАЗАНЬ – 2006

Составители: Р.Р.Амиров, С.С.Бабкина, Г.А.Боос, Т.И.Бычкова,
Ф.В.Девятов, Н.Л.Кузьмина, З.М.Латыпов,
З.А.Сапрыкова, Н.А.Улахович, Р.Г.Фицева, В.В.Чевела

Редактор: профессор Ю.И.Сальников

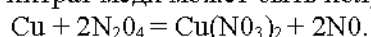
1. СИНТЕЗ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ
1.1. СИНТЕЗ В ЖИДКОМ ДИОКСИДЕ АЗОТА
1.1.1. ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО ДИОКСИДА АЗОТА

Он получается в приборе на шлифах. В реторту или колбу помещают смесь сухого нитрата свинца (70-80 г) с песком (20-25 г), которую осторожно нагревают на газовой горелке. Пары NO_2 , получающиеся при разложении нитрата свинца, проходят через холодильник и конденсируются в пробирке, охлаждаемой сухим льдом или смесью хлорида натрия со льдом. Исходные нитрат свинца и диоксид кремния необходимо растереть и высушить в отдельных фарфоровых чашках в сушильном шкафу при 120°C . Шлифы смазать вакуумной смазкой!



1.1.2. БЕЗВОДНЫЙ НИТРАТ МЕДИ (II)

Безводный нитрат меди может быть получен по реакции

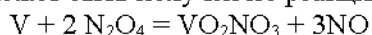


Синтез проводится в смеси N_2O_4 и этилацетата по следующей методике. Пробирка, заполненная жидкой N_2O_4 (10-15 мл), вместе с аппонжем отсоединяется от прибора и закрывается пришлифованной пробкой. Затем в нее добавляют (10 мл) свежеперегнанный и высушенный над безводным хлоридом кальция этилацетат и 1 г мелко нарезанных медных стружек. При этом раствор приобретает серо-зеленую окраску, спустя час из него начинают выделяться зеленые кристаллы аддукта. Для более полного протекания реакции пробирка с реагентами выдерживается сутки при комнатной температуре. Для отгонки этилацетата и

диоксида азота пробирка отсоединяется от аллонжа и подсоединяется к вакуумному насосу. Отгонка производится при температуре 120-150° .

1.1.3. БЕЗВОДНЫЙ ДИОКСОМОНОНИТРАТ ВАНАДИЯ (У)

VO_2NO_3 может быть получен по реакции



Синтез его осуществляется в смеси жидкого диоксида азота и ацетонитрила. В реакционную пробирку собирают 10-15 мл N_2O_4 , добавляют 10-12 мл ацетонитрила и 0,5 г металлического ванадия, предварительно измельченного в агатовой ступке. При этом сразу же выпадает осадок грязно-коричневого цвета. Оставить пробирку, закрытую хлоркальциевой трубкой на сутки при комнатной температуре. Отгонка ацетонитрила и диоксида азота производится в вакууме. При этом пробирку поместить в стакан с водой и нагревать. Сине-зеленый исходный раствор при отгонке становится красным. Продукт - порошок кирпично-красного цвета.

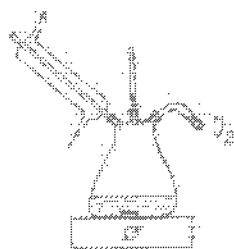
1.2. ИОДИД СУРЬМЫ (III)

В трехгорлую колбу поместить 1 г тонкоизмельченной металлической сурьмы и добавить 100 мл бензола. Смесь при перемешивании подогреть на водяной бане до кипения (обогреть закрытой электроплиткой). Затем вместо пробки вставить пробирку и поворотом шлифа внести небольшими порциями 3,5 г кристаллического иода. После внесения всего иода - продолжить нагревание еще в течение одного часа.

Оставить раствор в колбе, и после охлаждения на воздухе выпавшие кристаллы отсосать на стеклянном фильтре № 2 или № 3. Получаются кристаллы коричнево-золотистого цвета.

Примечание:

- 1) Все шлифы перед началом работы смазать вакуумной смазкой.
- 2) Йод взвешивают в закрытом бюксе и переносят в закрытую пробирку.

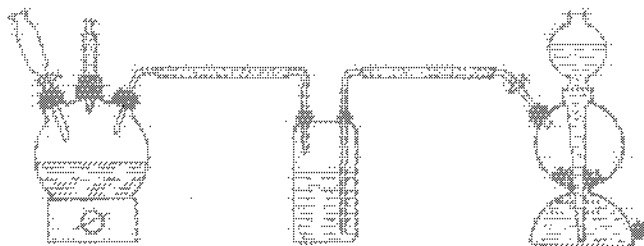


2. СИНТЕЗ В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

2.1. ФОСФАТ ЖЕЛЕЗА (II) ОКТАГИДРАТ

Основными веществами для синтеза октагидрата фосфата железа (II) являются соль Мора (двойная соль сульфата железа (II) и аммония) и гидрофосфат аммония, которые берутся в отношении молей 1 : 0,9.

7,84 г соли Мора растворяют в 41 г воды при комнатной температуре и 4,59 г гидрофосфата аммония на 222 мл раствора. Для создания буферного раствора к раствору гидрофосфата аммония добавляют ацетат натрия в отношении молей 1 : 0,9 т.е. 1,8 г CH_3COONa .

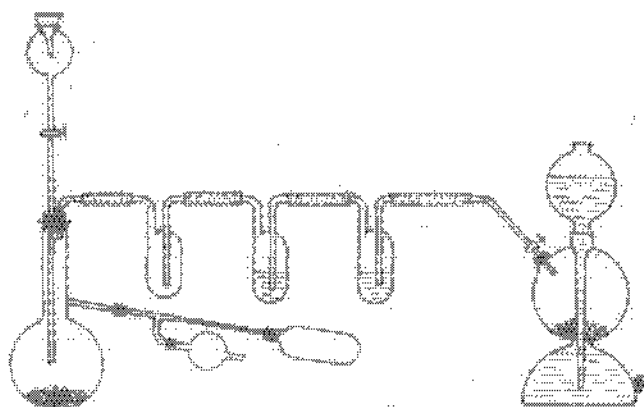


Собирают прибор по схеме. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и клапаном Бунзена, наливают приготовленный раствор соли Мора и заполняют колбу, соединенную с аппаратом Киппа, углекислым газом. Трубка, подводящая углекислый газ, не должна касаться поверхности раствора. Подача углекислого газа должна быть в пределах 1 пузырек в секунду в течение всего синтеза. Через капельную воронку в колбу при постоянном перемешивании постепенно приливают раствор гидрофосфата аммония с ацетатом натрия. После добавления всего раствора реакционную смесь перемешивают еще в течение 30 минут, а затем оставляют для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отделяют от

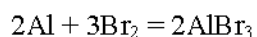
магочного раствора на воронке Бюхнера, промывают 50%-ным раствором спирта, высушивают между листами фильтровальной бумаги, взвешивают и помещают в чистую сухую пробирку с заранее подобранной пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически возможного.

2.2. БРОМИД АЛЮМИНИЯ

Около 10-12 г алюминиевой фольги, поверхность которой зачищена наждачной бумагой, нарезать в виде стружки, которую поместить в коническую колбу и залить спиртом. Колбу закрыть корковой пробкой.



Собрать прибор по рисунку. Все шпифы системы смазать концентрированной серной кислотой. Подготовить 3-4 запасные хлоркальциевые трубки, заполнив их фосфорным ангидридом на стеклянной вате. Со стружек алюминия слить спирт и сдать его лаборанту. Алюминий быстро и тщательно просушить между листами фильтровальной бумаги и поместить в колбу Вюрца. Перед началом синтеза систему продуть в течение 30 минут сухим диоксидом углерода из аппарата Киппа. В капельную воронку при закрытом кране с помощью химической воронки налить рассчитанное количество брома из мерного цилиндра. Необходимое количество брома (плотность 3,1 г/см³) составляет 75% от теоретически рассчитанного по уравнению реакции:



При наливании брома руки должны быть в перчатках, а лицо закры

то маской. Избегать попадания брома даже на перчатки. Всю посуду из-под брома оставить в вытяжном шкафу для испарения брома. Химическую воронку оставить в капельной воронке (для уменьшения испарения брома).

При закрытом стекле вытяжного шкафа открыть кран капельной воронки так, чтобы весь капающий бром успевал прореагировать с алюминием, иначе избыток паров брома испаряется и забивает хлоркальциевую трубку. Во время синтеза тщательно следить за состоянием хлоркальциевой трубки по пробулькиванию CO_2 в осушительных склянках. Если при открытом кране аппарата Киппа почти прекращается пробулькивание диоксида углерода, то требуется замена хлоркальциевой трубки, что быстро производится в ходе реакции.

Колбу Вюрца время от времени осторожно обогреть горелкой (при приливании брома возможны вспышки - "горение" алюминия). После приливания последних порций брома осторожно нагреть колбу Вюрца до обесцвечивания реакционной смеси. Продукт собирается на дне колбы в виде прозрачной жидкости, на охлажденных частях реакционного сосуда бромид алюминия образует перламутровый налет.

Наклонить колбу Вюрца, повернуть хлоркальциевую трубку отводом вверх, чтобы бромид алюминия при перегонке не забивал его. Начать обогрев колбы. Расплавленный бромид алюминия перегоняется в виде бесцветной жидкости, которая в приемнике затвердевает в белую массу. Возможно окрашивание продукта в желтовато-красный цвет (остатками брома). Следить, чтобы отвод хлоркальциевой трубки был вверх. Приемник после отгонки отсоединить от прибора и закрыть пробкой со шлифом. При сильном загрязнении продукта проводится его очистка. Для этого приемник соединить через переходник с колбой Вюрца, шлифы смазать концентрированной серной кислотой и провести повторную перегонку. Если продукт подлежит длительному хранению, то его заправляют в ампулу. Рассчитать выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного.

3. СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

3.1. ХРОМАТ КАЛИЯ

Приготовить смесь из тщательно измельченных (защитная маска) гидроксида калия, карбоната калия, нитрата калия и оксида хрома (III). Гидроксид и карбонат калия брать в соотношении молей: 1,8 : 0,72 на

каждый моль взятого нитрата калия. Какова роль карбоната и нитрата калия? Можно ли заменить их другими веществами? Смесь перенести в железный тигель, который поместить в муфельную печь и нагревать в течение 30 мин при 400°C. (Почему не рекомендуется греть выше 400°C ?) После окончания нагрева тигель охладить и обработать содержимое его небольшими порциями воды. Что при этом переходит в раствор? Полученный раствор отфильтровать и упарить на водяной бане до появления кристаллической пленки, после чего раствор охладить и отделить осадок на фильтре. С целью очистки хромата от нитрата калия полученный осадок перекристаллизовать и высушить при 105°C. Взвесить и перенести в сухую пробирку с заранее подобранной пробкой. Вычислить выход продукта.

3.2. МАНГАНАТ (VI) КАЛИЯ

Тщательно растереть гидроксид и карбонат калия. Приготовить смесь из диоксида марганца, гидроксида калия, карбоната калия и хлората или нитрата калия. При этом диоксид марганца и хлорат калия берут в стехиометрическом соотношении и на каждый моль хлората берут 2 моль гидроксида и 1,5 моль карбоната калия. Какова роль карбоната и хлората калия? Смесь осторожно перемешать, перенести в железный тигель, поместить в муфельную печь и нагревать в течение ~30 мин при температуре не выше 400°C. Почему не рекомендуется температура выше 400°C ? После окончания нагрева тигель охладить и обработать содержимое его небольшими порциями воды. Что при этом переходит в раствор? Полученный раствор переносят в колбу и используют для исследования свойств вещества.

3.3. ХЛОРИД ОЛОВА (IV)

Собрать прибор для получения хлора. (Какие вещества используются для получения хлора? Почему необходимо сушить и очищать хлор?). Его и аппарат Киппа для получения углекислого газа соединить через тройник с реакционным сосудом, которым может служить хлоркальциевая трубка. В нее помещают некоторое количество олова. На выходе реакционный сосуд соединить с приемником через холодильник и аллонж с хлоркальциевой трубкой, к которой присоединена воронка, опущенная в стакан с жидкостью для поглощения избыт-

ка хлора (Что брать для поглощения хлора?). Вытеснить из прибора воздух, заполняя его углекислым газом.

Нагревать трубку с оловом через асбест пламенем горелки до расплавления олова, затем пропускать ток сухого хлора. Что наблюдается? Дальнейшее нагревание проводить в том случае, если реакция замедляется. По окончании реакции (как определить ее окончание?) хлор из системы вытеснить сухим углекислым газом. Полученный продукт использовать для изучения свойств.

3.4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ИХ ОКСИДОВ ВОДОРОДОМ

Синтез вести в защитной маске!

Водород для восстановления получают в аппарате Киппа, соединенном с кварцевой трубкой через промывные склянки. Какие вещества можно использовать для получения, очистки и осушки водорода?

Отвесить в фарфоровой лодочке ~2 г оксида металла и поместить лодочку в трубку для прокалывания, которая укреплена в наклонном положении. Зачем?

Проверка на герметичность.

Открыть кран в аппарате Киппа и пропустить ток водорода через прибор. Закрывать отверстие газоотводной трубки, при полной герметичности прибора ни одного пузырька газа не должно проскочить через промывные жидкости.

В присутствии преподавателя проверить водород на чистоту. Как это сделать?

Если воздух из прибора вытеснен, поджечь водород на выходе из трубки и начать нагревание трубки с лодочкой, пропуская водород со скоростью 1-2 пузырька в секунду в течение одного часа. Появление влаги в трубке показывает, что восстановление началось. При этом температура восстановления зависит от природы металла: 350-400°C для меди, висмута, свинца; 500°C для олова и кобальта; 600-800°C для железа и ванадия, 800-900°C для молибдена и вольфрама.

Для измерения температуры применять термометр, которую нужно поместить вне трубки, в непосредственной близости от лодочки.

Конец восстановления можно определить по изменению цвета оксида и по образованию металлических корольков, если восстановление проводят в прозрачных трубках или поднося холодную и сухую про

бирку к отверстию газоотводной трубки, если стенки пробирки не запотевают, значит реакция закончилась. После окончания реакции прибор охладить в токе водорода, отсоединить газоотводную трубку и вынуть лодочку с металлом. Ни в коем случае нельзя разбирать прибор в горячем состоянии. Полученный металл взвешивают. Вычисляют выход его.

3.5. ДЕГИДРАТАЦИЯ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ В ТОКЕ ХЛОРОВОДОРОДА

Собрать прибор для получения сухого хлороводорода и присоединить к нему трубку для прокаливания, установленную наклонно. Опыт проводить под тягой!

Кристаллогидрат желательно предварительно просушить, поместив его в фарфоровую чашку и осторожно нагревая на песчаной бане до плавления (что плавится?), затем медленно повышая температуру, нагреть до 100-120°C. Полученную твердую массу после охлаждения растереть. Лодочку с кристаллогидратом поместить в середину трубки для прокаливания. Проверить прибор на герметичность. Током сухого хлороводорода вытеснить воздух из прибора и, отрегулировав скорость поступления хлороводорода, нагревать трубку, постепенно повышая температуру. Максимальная температура нагревания для различных хлоридов различна. Чем она обусловлена?

После окончания реакции (как в этом убедиться?) трубку прогреть по всей длине для удаления следов влаги, затем охладить в атмосфере хлороводорода. После охлаждения лодочку вынуть из трубки и быстро перенести соль в бюкс.

4. СИНТЕЗ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

4.1. АММИАК ЖИДКИЙ

Работать под тягой, обязательно в защитных очках. Собрать прибор, состоящий из круглодонной колбы вместимостью около 0,5 л, соединенной последовательно с обратным холодильником и осушительной колонкой. Последняя должна быть длиной 40-50 см и заполняется, не слишком плотно, оксидом кальция, нанесенным на стеклянную вату. Осушительная колонка резиновой трубкой соединяется со стеклянной трубкой, которая опускается почти до дна пробирки, закрепленной в

сосуде Дьюара с жидким азотом (использовать для охлаждения жидкий воздух или кислород нельзя, возможен взрыв!). Дно пробирки во время конденсации аммиака должно быть вблизи поверхности жидкого азота, но не касаться ее, тогда аммиак получится жидким (если пробирка опущена в азот, аммиак закристаллизуется, а пробирка может лопнуть от сильного охлаждения).

В колбу с обратным холодильником налить 20-30 мл концентрированного водного раствора аммиака и нагревать. Основная часть паров воды конденсируется в обратном холодильнике, а остатки поглощаются в колонке. Сухой аммиак конденсируется в пробирке. Когда его наберется около 1 мл, прекратить нагревание и убрать стеклянную трубку из пробирки.

В жидкий аммиак бросить маленький, приблизительно с половину спичечной головки, кусочек очищенного от окислов металлического натрия. Наблюдать растворение натрия в аммиаке с образованием окрашенного раствора. Подняв пробирку повыше от поверхности азота, дать постепенно испариться аммиаку, причем натрий остается на стенках пробирки. Пробирку подержать на воздухе, а потом осторожно залить водой для удаления остатков натрия.

4.2. КАРБОНАТ ЦИНКА

Приготовить 700 мл 0,1 н. раствора сульфата цинка и 300 мл 0,1 н. раствора гидрокарбоната калия. Охладить оба раствора до 0-3°C, при этом раствор гидрокарбоната калия насытить диоксидом углерода, пропуская его при помешивании из аппарата Киппа (или из баллона). Вместо гидрокарбоната калия можно приготовить раствор гидроксида калия, в этом случае насыщение диоксидом углерода происходит дольше, газ следует пропускать через воронку, опущенную верхним краем на 3-5 мм в охлажденный раствор.

Прилить раствор гидрокарбоната калия к раствору сульфата цинка, выпавший аморфный осадок карбоната цинка для укрупнения частиц выдержать под раствором (которого можно оставить только часть) сначала 3-4 дня при температуре ниже 10 °C (в холодильнике), затем еще 2-3 дня при комнатной температуре. Получившийся мелкокристаллический осадок промыть 6-8 раз декантацией водой для удаления сульфат-иона, отсосать, промыть на фильтре и сушить при температуре не выше 110° C.

Получить среднюю соль довольно трудно, она часто содержит примеси основной соли.

4.3. ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ (III)

Приготовить насыщенный (приблизительно 60% по массе) раствор хлорида никеля (II) из гексагидрата соли. Последнюю взять в соответствии с уравнением реакции, исходя из заданной массы синтезируемого вещества. Приготовить также необходимое для реакции количество 30%-го раствора гидроксида натрия. Окисление никеля производится раствором гипохлорита натрия, которого берется по объему в 2 раза больше, чем раствора хлорида никеля (II). Для приготовления раствора гипохлорита натрия к 50%-ному раствору гидроксида натрия добавляют измельченный лед в массовом отношении 1:2 и смесь охлаждают до температуры -10°C . В охлажденную смесь пропускают очищенный пропусканием через промывную склянку с водой хлор. Хлор можно получать при взаимодействии перманганата калия с концентрированной хлороводородной кислотой в приборе, состоящем из колбы Вюрца с капельной воронкой. Хлор пропускают до образования густой сиропообразной массы (около 30 минут).

Затем сливают вместе растворы гипохлорита натрия, хлорида никеля (II) и гидроксида натрия, смесь перемешивают несколько минут и проверяют полноту окисления никеля(II). Если не весь никель окислился, то через смесь следует пропускать некоторое время ток хлора. Выпавший осадок отделяют, промывают горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на хлорид-ионы, сушат при $120-130^{\circ}\text{C}$, взвешивают и вычисляют выход продукта в процентах от заданного.

5. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ

5.1. ХЛОРАТ КАЛИЯ

Соблюдайте меры предосторожности при работе со взрывоопасными веществами. Работу проводите в вытяжном шкафу.

Электросинтез проводят в стеклянном электролизере объемом около 100 мл с платиновыми электродами.

Готовят 50 мл насыщенного при 25°C раствора хлорида калия (10 г соли в 50 мл воды) и заливают его в электролизер. Электролизер ставят на магнитную мешалку с нагревом. Платиновые электроды подключа-

ют к выпрямителю и пропускают постоянный ток силой 1-2 А и напряжением около 2,5 в. Сила тока зависит от объема, площади электродов, концентрации раствора, температуры и параметров электролизера. Электролиз проводят при температуре 70°C в течение 30 минут. Температуру поддерживать постоянной периодическим отключением обогрева. По истечении указанного времени электролиз прекращают. Написать уравнения протекающих при электролизе реакций. Образовавшийся при электролизе осадок отделяют от электролита фильтрованием на воронке Бюхнера, тщательно отсасывая раствор, затем сушат при комнатной температуре.

Вычислить выход хлората калия в процентах от теоретически рассчитанного.

5.2. РОДАНИД МЕДИ (I)

Электросинтез проводят в стеклянном электролизере объемом 500 мл с медными электродами. Анод помещают в середину электролизера, два катода - по сторонам его.

Готовят и наливают в электролизер 200 мл электролита состава: 200 г/л хлорида натрия, 10 г/л роданида калия и 5 г/л соляной кислоты. Электролизер помещают в водяную баню. Электроды подключают к выпрямителю и пропускают постоянный ток силой ~5 А и напряжением ~1 В. Электролиз проводят при температуре 60°C в течение 30 минут. В процессе электролиза добавляют (из укрепленных над электролизером бюреток) по 0,4 мл в минуту концентрированную соляную кислоту и концентрированный (400 г/л) раствор роданида калия (зачем?). По истечении указанного времени электролиз прекращают.

Какую роль в процессе электролиза играет каждый компонент электролита? Написать уравнения протекающих при электролизе реакций. Образовавшийся при электролизе осадок отделяют от электролита, несколько раз промывают методом декантации, переносят на воронку Бюхнера, тщательно отсасывают и сушат при температуре 105°C.

Вычислить выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного.

5.3. СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА (III)

Соблюдайте меры предосторожности при работе с ядовитыми ве

ществами. Работу проводите в вытяжном шкафу.

Электролиз проводят в стеклянном электролизере с платиновыми электродами. Соотношение анодной и катодной поверхностей не менее чем 1:2.

Готовят 50 - 75 мл электролита следующего состава: CrO_3 - 200-250 г/л, H_2SO_4 - 2-2,5 г/л.

Электролит заливают в электролизер. Электролизер ставят на магнитную мешалку с нагревом. Electroды подключают к источнику постоянного тока. (Следить за правильным подключением электродов!).

Электролиз проводить при напряжении 6 В и плотности тока - 5-10 А/дм, при температуре 40-50°C в течение 30 мин. Наблюдать изменение окраски электролита.

5 мл полученного раствора отбирают в отдельный стакан, разбавляют до 50 мл водой, вводят разбавленный раствор аммиака до появления легкой мути. Через 5-10 мин приливают еще 10 мл 10% раствора аммиака. Что наблюдается? Выделившийся осадок (каков его состав?) отфильтровывают, промывают водой, сушат при 100°C.

5.4. ОКСИД МЕДИ(I) (метод электрохимического синтеза)

Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с электрическим током?

Методика синтеза. Электросинтез ведут в стеклянном электролизере объемом ~500 мл с медными электродами. Готовят и наливают в электролизер 200-250 мл раствора состава: 1 моль/л NaCl и 0.25-0.5 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в присутствии дихромата калия уменьшаются потери, связанные с образованием на катоде губчатой меди). Добавлением щелочи доводят pH раствора до 10. Электролизер с раствором помещают на водяную баню и нагревают до температуры 80°C. После этого электроды подключают к выпрямителю и пропускают электрический ток силой 1-2 ампера в течение 30 минут. Написать уравнения реакций, которые могут протекать при этом. Почему рекомендуется вести электролиз при $\text{pH} > 7$? Какой процесс может протекать в кислом растворе? После окончания процесса осадок отделяют, промывают водой, сушат на воздухе и взвешивают.

Выход продукта вычисляют по формуле $\eta = (m/qIt) \cdot 100(\%)$, где m – масса полученного вещества, I – сила тока, t – время, q – электрохими-

ческий эквивалент вещества.

Исследование свойств полученного вещества. Отметить цвет вещества. Чем объяснить возможность образования осадка разного цвета (от коричневого до карминно-красного)? Испытать, что происходит с ним при нагревании. Испытать отношение его к действию концентрированных и разбавленных кислот (соляной, серной, азотной), концентрированных растворов аммиака и щелочи.

Отметить наблюдаемые эффекты и объяснить их. Написать уравнения реакций.

6. СИНТЕЗ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

6.1. ХЛОРО-, БРОМО-, ИОДОВОДОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ

Готовят 50 мл 0,1 М раствора галогенида щелочного металла. Полученный раствор переносят в стакан объемом 100 мл и добавляют к нему 30-40 г набухшего, влажного катионита КУ-2. Полученную смесь перемешивают магнитной мешалкой до достижения постоянного значения рН раствора. Измерение рН раствора проводят на рН-метре с точностью до 0,1 ед. рН, отбирая пробы через каждые 15 мин. Для каждого измерения отбирают пипеткой по 0,5 мл раствора и добавляют к нему 20 мл воды. После достижения постоянного рН раствор отфильтровывают от ионита (последний сдают лаборанту) и определяют концентрацию полученного раствора кислоты методом титрования.

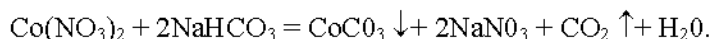
6.2. АЛКИЛАММОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ

Готовят 50 мл 0,1 М раствора алкиламмоний бромида. Дальнейший ход работы - как в предыдущей, только вместо катионита берут анионит.

7. СИНТЕЗ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

7.1. КАРБОНАТ КОБАЛЬТА (II)

Чистый препарат без примеси основного карбоната можно получить, осаждая карбонат кобальта (II) из раствора нитрата кобальта (II):



Исходную соль кобальта (II) и гидрокарбонат натрия берут в мо-

лярном отношении 1 : 1,2.

Рассчитать количества исходных веществ, необходимых для получения 10 г карбоната кобальта (II), полагая, что выход продукта не менее 50% от теоретического.

В коническую колбу наливают 40%-ный раствор соли кобальта (II) и быстро добавляют к нему насыщенный раствор гидрокарбоната натрия. Колбу закрывают пробкой со вставленным в нее клапаном Бунзена (каково его назначение?). Реакционную смесь перемешивают магнитной мешалкой в течение 10-15 минут. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции, сушат при 35-40°C, взвешивают и помещают в банку. Рассчитывают выход продукта в процентах от теоретически возможного.

7.2. ОКСАЛАТ МАРГАНЦА (II)

Приготовить насыщенные при температуре 60°C растворы щавелевой кислоты и перманганата калия. Перманганат калия берется в количестве, отвечающем уравнению реакции:

$8\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnC}_2\text{O}_4 \downarrow + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$,
а щавелевая кислота - с 12,5%-ным избытком по отношению к рассчитанному количеству.

К насыщенному при 60°C раствору щавелевой кислоты при постоянном перемешивании по каплям приливают насыщенный при той же температуре раствор перманганата калия. Можно ли изменить порядок сливания растворов? Почему берется избыток кислоты? Полученную смесь переносят в колбу, закрывают ее пробкой, в которую вставлен клапан Бунзена, и оставляют на некоторое время. Выпавший осадок промывают несколько раз водой методом декантации, затем отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при температуре не выше 100°C (почему?), переносят в сухой взвешенный бюкс. Бюкс с солью взвешивают. Рассчитывают выход продукта реакции в процентах от теоретически возможного.

7.3. НИТРАТ НИКЕЛЯ (II) ГЕКСАГИДРАТ

Готовят насыщенный при комнатной температуре раствор сульфата (или хлорида) никеля и 20%-ные растворы гидроксида натрия (или калия) и азотной кислоты. К приготовленному насыщенному раствору

соли никеля добавляют при перемешивании 20%-ный раствор гидроксида натрия (или калия), взятый с 10%-ным избытком относительно рассчитанного. Почему рекомендуется брать избыток щелочи? Выпавший осадок промывают теплой водой на воронке Бюхнера до полного удаления сульфат-(или хлорид-) ионов. Как проверить полноту их удаления? Осадок переносят в фарфоровую чашку и добавляют при перемешивании 20%-ный раствор азотной кислоты, взятый в 20%-ном избытке относительно рассчитанного количества. После окончания реакции (как определить ее конец?) раствор упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды, сушат между листами фильтровальной бумаги (почему рекомендуется такой метод сушки?), взвешивают и помещают в плотно закрывающуюся банку. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически возможного.

7.4. ГЕКСАХЛОРОСТАННАТ (IV) АММОНИЯ (ИЛИ КАЛИЯ)

Готовят 60%-ный раствор хлорида олова (IV) в концентрированной соляной кислоте. К полученному раствору приливают насыщенный при 30°C раствор хлорида аммония или калия, который берут с 10%-ным избытком относительно вычисленного по уравнению реакции. Полученный раствор охлаждают льдом, выпавший осадок отсасывают и промывают на фильтре небольшим количеством охлажденной до 0°C 10%-ной соляной кислоты (почему нельзя промывать водой?), отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе. Полученный продукт переносят в предварительно взвешенный бюкс и вновь взвешивают. Рассчитывают выход продукта в процентах от теоретически возможного.

7.5. КВАСЦЫ ХРОМОВЫЕ (КАЛИЙ - ХРОМ(III) СУЛЬФАТ)

Температура исходных растворов и реакционной смеси на протяжении всего процесса взаимодействия веществ должна поддерживаться в интервале около 0°C.

К охлажденному 12%-ному раствору дихромата калия осторожно приливают полуторное, по сравнению с вычисленным по уравнению реакции:

$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3C_2H_5OH + 5H_2O = 2KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O + 3CH_3CHO$
количество концентрированной серной кислоты (плотностью 1,8 г/см³). Смесь охлаждают и при постоянном перемешивании вводят в нее по каплям необходимое количество этилового спирта (какова его роль в данной реакции?) до полного изменения окраски раствора. Конец реакции определяют по прекращению образования уксусного альдегида (по запаху) и изменению окраски раствора, который становится сине-фиолетовым. Раствор оставляют на продолжительное время для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат между листами фильтровальной бумаги. Почему рекомендуется такой способ сушки? Вещество взвешивают, рассчитывают его выход в процентах от теоретически возможного. Почему продукт подлежит хранению в плотно закрытой банке?

7.6. ХЛОРИД ГЕКСААММИННИКЕЛЯ (II)

25 г семиводного сульфата никеля (II) растворяют в возможно меньшем количестве воды и приливают 24%-ный раствор аммиака до полного растворения выпавшего осадка гидроксида никеля (примерно 50 мл). Смесь взбалтывают и оставляют стоять несколько часов.

Соли никеля содержат примеси железа и других металлов. При действии аммиака образуется комплексная соль никеля, а также выпадает осадок гидроксида железа и других металлов. Раствор фильтруют. Если на поверхности фильтрата есть бурая пленка, то раствору дают еще постоять. К прозрачному фильтрату прибавляют 12,5 г хлорида аммония. Выпадает осадок комплексной соли - хлорида гексаамминникеля (II).

Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают аммиачным раствором хлорида аммония (5 г хлорида аммония растворяют в 25 мл аммиака), затем 2-3 раза спиртом. Кристаллы сушат при 50-60°C, взвешивают, рассчитывают выход. Кристаллы хранят в плотно закрывающейся банке.

7.7. КАРБОНАТ - ГИДРОКСИД МЕТАЛЛА (II)

При взаимодействии карбоната натрия с солями некоторых металлов (цинка, магния, меди, никеля, кобальта и других) вследствие гидролиза образуются не средние, а основные соли переменного состава.

Состав этих солей $xMCO_3 \cdot yM(OH)_2$ зависит от соотношения соли металла и карбоната натрия при синтезе и от условий синтеза (температуры, концентрации растворов и др.).

Для синтеза взять 0,05 моль соли указанного преподавателем металла и соответствующее число молей карбоната натрия, исходя из заданного соотношения: соль металла / карбонат натрия. Навески обеих солей растворить в воде в отдельных стаканах в 200 мл воды, растворы нагреть до кипения, затем осторожно и медленно слить при непрерывном перемешивании, не нагревая в момент смешения. Стакан с раствором и осадком выдержать около часа в кипящей водяной бане. Затем промыть осадок декантацией горячей водой, отсосать на воронке Бюхнера, промыть несколько раз горячей водой, поместить в чашку и высушить в сушильном шкафу при температуре 110-120 °С.

Для определения состава взять точную навеску высушенного продукта (около 0,5 г), поместить в одно колено сосуда Ландольта (можно вместе с кусочком кальки, в которую неплотно завернута навеска). В другое колено осторожно налить соляную кислоту (разбавленную 1 : 1). Сосуд Ландольта присоединить к прибору, состоящему из бюретки на 100 см³ и уравнивательной склянки, заполненных насыщенным раствором хлорида натрия, в котором диоксид углерода нерастворим. Совместить уровни раствора в бюретке и уравнивательной склянке, отметить положение мениска в бюретке. Наклонить сосуд Ландольта так, чтобы кислота прилилась к навеске соли. Когда вся соль растворится, снова уравнивать мениски раствора в бюретке и склянке и отметить показания бюретки. Привести объем выделившегося газа к нормальным условиям, отметив температуру в комнате и атмосферное давление (парциальное давление пара воды над насыщенным раствором хлорида натрия составляет около 0,8 давления насыщенного пара над чистой водой при той же температуре).

На основании найденного объема CO_2 рассчитать состав и вывести формулу синтезированного продукта.

7.8. СУЛЬФАТ ТЕТРААММИНМЕДИ (II)

В стакан с 20 г медного купороса приливают 70 мл 10 %-ного раствора аммиака. В цилиндр наливают приблизительно 70 мл этилового спирта, под слой спирта с помощью воронки наливают воду (слой высотой примерно 2 см), а под слой воды таким же способом – аммиач-

ный раствор сульфата меди (II). Постепенно образуются крупные темно-синие кристаллы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (если налить спирт непосредственно на раствор соли меди, то образуются мелкие кристаллы). Раствору дают постоять. Кристаллы извлекают из цилиндра, тщательно отжимают между листами фильтровальной бумаги, высушивают при 30–40°C и взвешивают. Рассчитывают выход соли. Кристаллы хранят в плотно закрывающейся банке.

7.9. МЕТАВАНАДАТ АММОНИЯ

Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при выполнении синтеза, если реакция взаимодействия между веществами протекает в водном растворе и сопровождается интенсивным выделением газа?

Методика синтеза. Готовят 12%-ный раствор карбоната натрия, нагревают его до кипения и вносят в него небольшими порциями (почему?) оксид ванадия(V). Вещества берут в отношении молей соответственно 1.2:1. После прекращения выделения углекислого газа, если раствор имеет синюю окраску, к нему добавляют по каплям разбавленный раствор перманганата калия до исчезновения окраски. При этом происходит окисление ванадия(IV), содержащегося в качестве примеси в оксиде ванадия(V). Полученную суспензию фильтруют несколько раз через один и тот же фильтр (почему?) до тех пор, пока фильтрат не станет прозрачным. Какой фильтр и какой прибор для фильтрования можно применять в данном случае? Осадок промывают водой до отрицательной реакции в промывных водах на ванадат-ион (проба фильтрата, подкисленная 6 н раствором серной кислоты, не должна давать желтого окрашивания с пероксидом водорода). С какой целью промывается осадок, который в дальнейшем не используется для получения заданного вещества?

Собирают промывные воды, соединяют их с ранее полученным раствором (зачем?), нагревают до 60°C и в горячий раствор добавляют такое количество 37.5%-ного раствора хлорида аммония, чтобы на каждый моль первоначально взятого оксида ванадия(V) приходилось 10 моль хлорида аммония. Выпавшие после охлаждения раствора кристаллы метаванадата аммония отделяют (как это сделать?), промывают небольшими порциями холодной воды до отрицательной реакции в

промывных водах на хлорид ионы, сушат между листами фильтровальной бумаги или на воздухе и взвешивают.

Вычислить выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного.

Исследование свойств полученного вещества. Отметить цвет кристаллов. Рассмотреть кристаллы под микроскопом. Испытать отношение полученного вещества к действию воды на холоде и при нагревании (определить pH раствора); действию концентрированных и разбавленных кислот (соляной, серной), щелочи, подкисленного раствора иодида калия, щелочного раствора пероксида водорода. Что происходит с метаванадатом при нагревании?

Отметить наблюдаемые эффекты и объяснить их. Написать уравнения реакций.

С учетом проведенного исследования сделать вывод о гидролизуемости соли, ее термической устойчивости, окислительно-восстановительных свойствах. Как зависит состав ванадата, образующегося в растворе, от концентрации и pH раствора?

7.10. ДЕКАГИДРАТ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Меры предосторожности при выполнении синтеза. Какую опасность представляет при работе с нею концентрированная серная кислота? Какие правила следует соблюдать при смешивании концентрированной серной кислоты и воды в ходе приготовления раствора этой кислоты? Каковы меры первой помощи при ожогах серной кислотой? Как избежать возможного выброса реакционной смеси при проведении реакции взаимодействия карбоната натрия с серной кислотой?

Методика синтеза. К определенному количеству насыщенного при комнатной температуре раствора карбоната натрия (как приготовить этот раствор?) небольшими порциями добавляют 2 н раствор серной кислоты (как его приготовить?) до слабокислой реакции (как определить реакцию среды?). О чем свидетельствует слабокислая реакция среды? Какую среду и почему имел исходный раствор карбоната натрия? Почему среда не должна быть сильно кислой? Полученный раствор нагревают до кипения, а затем упаривают досуха. Как следует вести упаривание? К полученной соли добавляют воду в расчете 11-12 молей воды на 1 моль соли. Почему рекомендуется такое соотношение веществ? Эту смесь нагревают до полного растворения соли, и затем

полученный раствор охлаждают. Образовавшийся осадок отделяют от маточного раствора (как это сделать?) и сушат между листами фильтровальной бумаги. Как осуществить эту операцию? Почему рекомендуются такие условия сушки? Вещество быстро взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с заранее подобранной пробкой. Хранят декагидрат сульфата натрия в плотно закрытых склянках. Вычислить выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного.

Исследование свойств полученного вещества. Отметить цвет вещества. Рассмотреть под микроскопом форму кристаллов. Для этой цели удобнее брать не твердое вещество, а каплю его насыщенного раствора.

Провести качественную реакцию на сульфат-ионы. Наблюдать окраску пламени спиртовки в присутствии полученной соли. Испытать, что происходит с веществом при хранении на воздухе. Чем объясняется способность одних кристаллогидратов выветриваться, а других расплываться на воздухе? Что происходит с полученным веществом при нагревании? С учетом того, что полученный кристаллогидрат относят к числу соединений включения, объяснить, как связана с ним вода. Какова термическая устойчивость подобных кристаллогидратов? Известны ли кристаллогидраты сульфата натрия с другим содержанием воды? Испытать отношение вещества к воде. Каково значение pH раствора?

Чем объяснить, что в отличие от серной кислоты соли ее не проявляют окислительных свойств в растворе за счет S(+6)? Написать структурные формулы молекулы серной кислоты и сульфат-иона. Какова их пространственная конфигурация?

Демонстрационный эксперимент. Продемонстрировать особенности кристаллизации декагидрата сульфата натрия из пересыщенного раствора Na_2SO_4 . Для этой цели приготовить пересыщенный раствор сульфата натрия, медленно нагрев твердую соль (взять ее у лаборанта) в демонстрационной пробирке и медленно охладив затем полученный раствор. Пробирку при этом осторожно закрыть ватой. Внести в охлажденный расплав маленький кристаллик соли. Что наблюдается?

Определить температуру плавления полученного кристаллогидрата и количество содержащейся в нем воды.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Синтез в неводных средах	3
1.1. Синтез в жидком диоксиде азота	3
1.1.1. Получение жидкого диоксида азота	3
1.1.2. Безводный нитрат меди (II)	3
1.1.3. Безводный диоксомононитрат ванадия (V)	4
1.2. Иодид сурьмы (III)	4
2. Синтез в инертной атмосфере	5
2.1. Фосфат железа (II) октагидрат	5
2.2. Бромид алюминия	6
3. Синтез при высоких температурах	7
3.1. Хромат калия	7
3.2. Манганат (VI) калия	8
3.3. Хлорид олова (IV)	8
3.4. Восстановление металлов из их оксидов водородом	9
3.5. Дегидратация хлоридов металлов в токе хлороводорода	10
4. Синтез при низких температурах	10
4.1. Аммиак жидкий	10
4.2. Карбонат цинка	11
4.3. Гидроксид никеля (III)	12
5. Электросинтез	12
5.1. Хлорат калия	12
5.2. Роданид меди (I)	13
5.3. Соединения хрома (III)	13
5.4. Оксид меди (I)	14
6. Синтез методом ионного обмена	15
6.1. Хлоро-, бромо-, иодоводородные кислоты	15
6.2. Алкиламмониевые основания	15
7. Синтез в водном растворе при взаимодействии растворимых веществ	15
7.1. Карбонат кобальта (II)	15
7.2. Оксалат марганца (II)	16
7.3. Нитрат никеля (II) гексагидрат	16
7.4. Гексахлоростаннат (IV) аммония (или калия)	17

7.5. Квасцы хромовые (калий – хром(III) сульфат)	17
7.6. Хлорид гексаамминникеля (II)	18
7.7. Карбонат - гидроксид металла (II)	18
7.8. Сульфат тетраамминмеди (II)	19
7.9. Метаванадат аммония	20
7.10. Декагидрат сульфата натрия	21