

546

К52

 **УЧЕБНИК**  
ДЛЯ ПЕДАГОГИЧЕСКИХ  
ИНСТИТУТОВ

---

Н. Г. Ключников

**НЕОРГАНИ-  
ЧЕСКИЙ  
СИНТЕЗ**

**Н.Г. Ключников**

# **НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**

*Допущено Министерством просвещения СССР  
в качестве учебного пособия для студентов  
педагогических институтов  
по химическим и биологическим специальностям*

2-е издание, переработанное

**МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1988**

ББК 24.1  
К52

Рецензент: кафедра химии Калужского государственного педагогического института им. К. Э. Циолковского

**Ключников Н. Г.**  
К52 Неорганический синтез: Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец.— 2-е изд., перераб.— М.: Просвещение, 1988.— 240 с.: ил.

ISBN 5-09-000167-7

Пособие по неорганическому синтезу предназначено для студентов химических и биолого-химических факультетов педагогических институтов. В книге описаны методы получения металлов и неметаллов, оксидов, гидроксидов и других неорганических веществ, приведены прописи конкретных синтезов и их теоретических обоснований. Большое внимание уделено формированию у студентов навыков и умений самостоятельной работы. Предыдущее издание вышло в 1983 году.

К  $\frac{4309000000-452}{103(03)-88}$  32—88

ББК 24.1

ISBN 5-09-000167-7

© Издательство «Просвещение», 1983

© Издательство «Просвещение», 1988, с изменениями

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Пособие по синтезу неорганических веществ предназначено для студентов химических и биолого-химических факультетов педагогических институтов, оно написано в соответствии с программой.

Книга содержит сведения по лабораторной методике получения неорганических веществ: металлов и неметаллов, оксидов и их гидроксидов, пероксидов, кислородных кислот и их солей, галогенидов, сульфидов, карбидов, нитридов и комплексных соединений. В первой части пособия рассмотрены теоретические основы неорганического синтеза и типовые методы синтеза отдельных классов веществ, во второй части дана методика (прописи) получения конкретных веществ. В книгу включены некоторые оригинальные работы автора — расчеты и опыты по получению металлов и сплавов, комплексных соединений некоторых металлов с гидразином и т. д.

В книге описано получение более 350 веществ. Используя общие рекомендации, можно составить прописи синтеза других веществ, не включенных в данное пособие.

## ВВЕДЕНИЕ

Пособие по неорганическому синтезу используют на практических занятиях. Студенту, получившему задание, необходимо познакомиться с методикой его выполнения. Материал по этому вопросу он найдет во второй части книги. Если работа включает использование определенной аппаратуры и метод синтеза является распространенным (восстановление водородом, алюминиотермия и т. д.), то нужно в первой части прочитать соответствующий параграф. После этого составляют конкретную пропись получения вещества по следующему плану:

1. Задание на получение определенного количества вещества. При наличии нескольких методов синтеза выбирают один из них.

2. Физико-химические свойства исходных веществ и продуктов реакции, например: цвет, температуры плавления, возгонки или кипения, отношение к влаге и кислороду воздуха. Эти сведения позволяют конкретизировать методику работы и наблюдать за ходом процесса.

3. Конкретное описание методики получения вещества, включая схему установки (аппаратурное оформление), уравнения реакции.

4. Перечень других веществ, которые можно получить по данной или несколько измененной по условиям (например, температурным) методике.

5. Материальный баланс. Он должен включать сведения о массе или количестве вещества, которое нужно получить при выполнении данного задания, расчет и сведения о массах исходных веществ согласно уравнениям реакций и, наконец, после проведения синтеза — практический выход продукта в граммах и процентный выход продукта от теоретически возможного выхода.

Приведем два примера составления прописи.

**З а д а н и е.** Получить 3—4 г хлорида железа (III).

Из второй части пособия (гл. IX, § 1) делают выписку о том, что получают хлорид трехвалентного железа хлорированием железной проволоки или стружки при 500—600 °С в стеклянной трубке с перетяжками. Из первой части перерисовывают схему

установки (рис. 9) и делают выписку по общей методике работы. Перечисляют и другие хлориды, которые получаются аналогичным способом. Материальный баланс в данном случае составлять не надо и выход продукта не следует определять, так как хлорид железа очень гигроскопичен и взвесить его трудно.

**З а д а н и е.** Получить 15—20 г хрома алюминотермическим методом.

Из второй части книги (гл. VII, § 3) берут данные о том, что хром получают восстановлением смеси, составленной из 15%  $\text{CrO}_3$  и 85%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Затем знакомятся с методикой составления смеси из оксида хрома (VI), оксида хрома (III), алюминия и методикой проведения реакции алюминотермического восстановления. После этого проводят расчет по определению константы равновесия при восстановлении оксида хрома (III) алюминием.

Использование материала первой части книги позволит избежать «рецептурности», сделает работу более осмысленной, что имеет значение для формирования определенных навыков.

Сведения о физических свойствах веществ (температуры плавления, кипения, упругости паров при соответствующих температурах и т. д.) берут из справочников. Во многих случаях для разных работ применяют типовую аппаратуру (например, при восстановлении оксидов металлов водородом, при получении нитридов действием азота или аммиака на металлы и т. д.), поэтому в тексте могут быть ссылки на один рисунок (схему прибора), но с указанием, какие конкретно следует брать вещества при данном синтезе.

Главы XV и XVI написаны И. Г. Горичевым.

# Часть первая

## ТИПОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

### Глава I

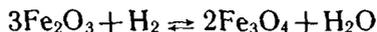
#### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ И РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ

##### § 1. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕКОТОРЫХ НЕМЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДОВ

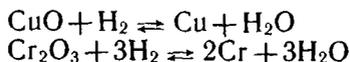
Реакции восстановления оксидов водородом наиболее часто используют для получения металлов и некоторых неметаллов в чистом состоянии. Особенность этих реакций в том, что они относятся к обратимым и гетерогенным. Равновесие реакции может быть смещено как в сторону получения металла и паров воды, так и в сторону исходных продуктов, что определяется прочностью восстанавливаемого оксида.

Водород сравнительно слабый восстановитель, но равновесие реакции смещается в сторону образования металла, так как один из продуктов — пары воды — легко удаляется из зоны реакции током водорода.

Восстановление высших оксидов многовалентных металлов протекает ступенчато. Особенно легко идет восстановление оксидов элементов, находящихся в высшей степени окисления, например:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и т. д. Равновесие реакций восстановления таких оксидов сильно смещено в сторону образования оксидов с низшей степенью окисления, например:



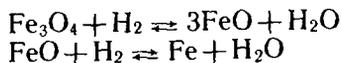
Константы равновесия реакций восстановления определяются соотношением концентраций паров воды и водорода, находящихся в газовой фазе, и не зависят от соотношения масс металла и его оксида в твердой фазе, например:



$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]}$$

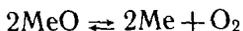
При последовательном восстановлении оксидов многовалентных металлов для каждого образующегося оксида устанавливаются свои равновесные состояния. Например, константа реакции восстановления оксида железа (III) до оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температуре  $727^\circ\text{C}$  равна  $\sim 2 \cdot 10^4$ , т. е. в состоянии равновесия находится большое количество паров воды и следы водорода. Если концентрацию водорода увеличить, то оксид железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  будет вос-

становиваться до оксида железа (II), а затем до металла:



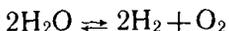
Константа равновесия реакции восстановления оксида железа (II) до железа уже равна 0,39.

С понижением степени окисления прочность оксидов увеличивается и константа равновесия восстановления подобных реакций сильно уменьшается. Поэтому возможность получения металлов и неметаллов восстановлением оксидов водородом определяется прочностью низших оксидов. В соответствии с теорией А. Байкова оксиды рассматриваются как вещества, находящиеся в состоянии термической диссоциации:



Давление кислорода при равновесии его с оксидами при комнатной температуре незначительно, но с повышением температуры увеличивается. Для таких неустойчивых оксидов, как  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$ , и некоторых других давление кислорода при термической диссоциации достигает атмосферного уже при сравнительно небольшом нагревании. Поэтому металл может быть получен из оксидов при их термической диссоциации. Если же давление кислорода над оксидом незначительно даже при высоких температурах, то металл можно получить только в том случае, если кислород (он может образоваться при термической диссоциации оксида) непрерывно выводить из зоны реакции, например за счет его связывания водородом, углеродом или оксидом углерода (II).

Воду при высоких температурах рассматривают как соединение, находящееся в состоянии термической диссоциации:



Следовательно, пары воды могут выступать и в качестве окислителя металла. Поэтому смещение равновесия реакции



определяется прочностью молекул исходного оксида и прочностью молекул воды. Если давление кислорода, образующегося при диссоциации оксида ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ), больше парциального давления кислорода, образующегося из паров воды, то равновесие будет смещено в сторону восстановления оксида. Такие неустойчивые оксиды, как оксид свинца (II) и оксид меди (II), легко восстанавливаются водородом, и почти весь водород идет на их восстановление. В других случаях, например при восстановлении оксида железа (II), константа равновесия реакции близка к 0,5, и, следовательно, примерно только половина водорода используется на восстановление. Несмотря на то что равновесие во многих случаях смещено в сторону окисления металлов, их оксиды легко восстанавливаются водородом, так как эта реакция гетерогенная и один из ее продуктов (пары воды) током водорода выводится

водород, погружают на 3—4 см в воду. Если водород проходит через слой воды, то прибор герметичен. Тогда через прибор можно пропускать сильный ток водорода, чтобы вытеснить воздух. Водород, выходящий из трубки, собирают в пробирку (над водой) и испытывают на чистоту. Только после этого трубку нагревают в токе водорода, пропуская его со скоростью 1—2 пузырька в 1 с.

Окончание реакции восстановления оксидов определить довольно трудно. Об этом можно судить по изменению цвета или уменьшению массы оксида, но только в том случае, если он имеет постоянный и известный состав. Практически водород пропускают в избытке в течение 20—30 мин, после чего реакцию считают доведенной до конца. В тех случаях, когда восстановление проводят в прозрачных трубках и при температуре, немного превышающей точку плавления металла, об окончании реакции можно судить по образованию металлических корольков (особенно это хорошо видно при получении свинца, висмута, сурьмы). Если восстанавливаются малостойкие оксиды, то в конце трубки собирается вода, что является признаком окончания реакции.

Описанным методом можно получать различные вещества. В восьмой группе периодической системы — железо, кобальт, никель и платиновые металлы. Малостойкие оксиды, например платины, могут при нагревании в атмосфере водорода быстро разлагаться, при этом в реакторе образуется гремучая смесь, что иногда приводит к взрыву.

В седьмой группе — рений. Оксид марганца (IV) также легко восстанавливается водородом, но конечным продуктом восстановления является прочный оксид марганца (II).

В шестой группе — молибден, вольфрам и теллур. Оксид хрома (III) можно восстанавливать водородом, но константа равновесия реакции восстановления очень мала, поэтому хром этим методом практически не получают, так как для образования даже незначительных количеств металла необходимо большое количество совершенно сухого водорода.

В пятой группе — сурьма, висмут.

В четвертой — германий, олово, свинец. Оксид кремния (IV) при высокой температуре (1200—1300 °С) также медленно восстанавливается водородом, но при этом образуется оксид кремния (II), который переносится током водорода, оседает на более холодных стенках трубки и разлагается:



Углерод этим методом получить нельзя, так как восстановление идет только до оксида углерода (II):



Следует отметить, что при 830 °С константа равновесия реакции равна единице, и, следовательно, восстановительные свойства водорода и оксида углерода (II) при этой температуре одинаковы.

В третьей группе — галлий, индий, таллий.

Во второй группе — цинк, кадмий, ртуть. Реакция с цинком идет при температуре выше температуры испарения цинка, поэтому образующийся цинк током водорода уносится из зоны реакции, конденсируется на холодном конце трубки и частично окисляется парами воды.

При нагревании оксида ртути в атмосфере водорода может произойти взрыв образующейся гремучей смеси.

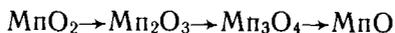
В первой группе — медь, серебро, золото. Оксиды серебра и золота при нагревании в атмосфере водорода могут вызвать взрыв. Поскольку оксиды этих металлов разлагаются при простом нагревании, описанный метод для их получения не используют.

Водород, применяемый для восстановления оксидов, в какой-либо специальной очистке не нуждается (ч. II, гл. I, § 1).

После окончания реакции прибор охлаждают в токе водорода, отъединяют газоподводящую трубку, вынимают лодочку, а продукт реакции запаивают в пробирке. *Запрещается разбирать прибор в горячем состоянии, так как воздух в реакторе может образовывать с водородом взрывчатую смесь!*

## § 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ С НИЗШЕЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ

Оксиды элементов с различной степенью окисления восстанавливаются ступенчато:



Каждая из этих реакций восстановления имеет свою константу равновесия.

Некоторое представление о возможности восстановления оксидов с целью получения низших оксидов дают данные о давлении кислорода, образующегося при диссоциации оксидов.

На основании значения констант равновесия реакций восстановления оксидов водородом можно решить вопрос о максимальном необходимом количестве водорода, о минимальном количестве паров воды в газовой фазе. Например, константы равновесия реакции восстановления  $Fe_2O_3$  до  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$  до  $FeO$  и  $FeO$  до  $Fe$  при температуре  $727^\circ C$  соответственно равны  $2 \cdot 10^4$ , 2,5 и 0,39. В первом случае в состоянии равновесия в газовой смеси будет находиться 99,99% паров воды, так как

$$K_p = \frac{[H_2O]}{[H_2]} = \frac{[H_2O]}{[100 - H_2O]} = 2 \cdot 10^4$$

Отсюда

$$[H_2O] = \frac{2 \cdot 10^4 \cdot 100}{1 + 2 \cdot 10^4} = 99,99$$

Следовательно, получить  $Fe_3O_4$  восстановлением  $Fe_2O_3$  трудно, так как в газовой фазе в состоянии равновесия присутствуют только следы водорода и много паров воды. Если же концентра-

цию водорода увеличить, то  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  будет восстанавливаться до  $\text{FeO}$ . Константа равновесия реакции восстановления  $\text{FeO}$  до металла при данной температуре равна 0,39. Поэтому для получения  $\text{FeO}$  соотношение концентраций паров воды и водорода в восстанавливающем газе должно быть несколько больше 0,39, например 0,6—0,7.

Практически для получения оксидов с промежуточной степенью окисления, если они могут легко восстанавливаться дальше, применяют водород, содержащий определенное количество паров воды. Работу проводят в специальной установке (рис. 1). Водород насыщается парами воды в промывалке 4, которая обогревается водяной баней. Температура контролируется термометром, и она на 3—4 °С должна быть выше температуры, необходимой для создания нужной концентрации паров воды. Трубка, соединяющая промывалку с реакционной трубкой, должна быть по возможности короче, чтобы уменьшить в ней конденсацию паров воды. Восстанавливаемый оксид в лодочке 1 помещается в фарфоровую или кварцевую трубку, обогреваемую электропечью 5, температура которой контролируется термопарой 3.

Работу проводят так же, как это описано при получении металлов восстановлением их оксидов водородом.

### **§ 3. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И НИЗШИХ ХЛОРИДОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ВЫСШИХ ХЛОРИДОВ**

Некоторые безводные хлориды, например  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$  и др., в которых элементы находятся в низшей степени окисления, получают восстановлением соответствующих хлоридов водородом. Поскольку большинство исходных хлоридов сильно гигроскопичны, восстановление следует проводить в той же установке, в которой получают хлориды. После получения хлорида трубку охлаждают, хлор вытесняют водородом и трубку нагревают до определенной температуры, продолжая пропускать над хлоридом водород. Предварительно водород испытывают на чистоту, чтобы убедиться в полноте вытеснения хлора. Восстановление проводят при температуре, указанной в инструкциях. Об окончании восстановления хлорида до металла судят по прекращению образования хлороводорода. Для этого конец газоотводной трубки опускают в пробирку с раствором нитрата серебра. Если же образуется хлорид с меньшей степенью окисления, который может восстанавливаться до металла, то об окончании реакции судят по изменению цвета исходного и цвету получаемого хлорида.

### **§ 4. РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ**

Металлы, получаемые восстановлением их оксидов водородом, в той или иной степени насыщаются водородом. Во многих случаях образуются фазы внедрения — твердые растворы водорода в металле. При этом поглощается теплота, а растворимость

водорода изменяется пропорционально квадратному корню из числа, равного значению давления, т. е. увеличивается с повышением давлений. Так ведут себя железо, кобальт, никель, хром, молибден, алюминий, серебро, платина и другие металлы. Водород находится в металле в виде положительно заряженных ионов.

Щелочные и щелочноземельные металлы дают при нагревании в атмосфере водорода соединения типа  $MeH$  и  $MeH_2$ . Реакции протекают с выделением теплоты. Некоторые металлы образуют гидриды нестехиометрического состава. К ним относятся соединения титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, вольфрама, церия, лантана и т. д.

Реакцию гидрирования, т. е. присоединения водорода к металлам и неметаллам, проводят в тех же приборах, что и реакции восстановления водородом (рис. 1 и 2).

Получают гидриды щелочных и щелочноземельных металлов при температуре 400—700 °С в трубке (стеклянной, фарфоровой или кварцевой) (рис. 1, 2). Натрий, калий, рубидий, цезий можно помещать непосредственно в трубку, так как со стеклом они почти не реагируют (небольшое взаимодействие наблюдается с натрием). Этот метод удобен тем, что гидрид можно в этой же трубке запаять. Получаемые гидриды содержат несколько меньше водорода по сравнению с теоретическим. Чтобы количество водорода соответствовало расчету, реакцию следует проводить при температуре возгонки щелочного металла. Гидриды переносят в пробирку и запаивают. Перенос гидридов из лодочки в трубку для запаивания сопряжен с большими трудностями вследствие их большой химической активности. Трубку предварительно охлаждают в токе водорода, пропускают через нее осушенный азот и закрывают (неплотно) с двух сторон пробками. Затем отпаивают концы трубки в непосредственной близости от гидрида.

Гидриды лития и щелочноземельных металлов нужно получать в железных или никелевых лодочках (фарфоровые или кварцевые лодочки загрязняют гидрид кремнием). Гидриды этих металлов устойчивы на воздухе, и их можно переносить в трубку для запаивания. Пары металлов, образующиеся в небольших количествах при гидрировании, могут разрушить материал трубки. Поэтому внутренние стенки трубки защищают от разрушающего действия паров металла листовым железом и только тогда помещают лодочку. После окончания гидрирования продукт охлаждают в токе водорода. Гидрид вынимают из лодочки скальпелем или узкой стамеской и быстро переносят в пробирку и запаивают. Предварительно пробирку заполняют сухим оксидом углерода (IV).

Щелочные и щелочноземельные металлы часто содержат на поверхности оксиды, гидроксиды, нитриды, карбонаты, поэтому их очищают. Для этого кусок металла помещают в фарфоровую чашку, заливают тонким слоем осушенного эфира и соскабливают с него скальпелем поверхностную корку. После этого пинцетом металл переносят в другую чашку с небольшим количеством

эфира и отмывают его от приставших кусочков посторонних веществ. Затем металл помещают в трубку для гидрирования и начинают пропускать водород. При этом эфир, который предохранял металл от окисления, испаряется. *Только после полного вытеснения воздуха водородом можно нагревать трубку.*

Водород не должен содержать кислорода и паров воды. Поэтому его следует подвергнуть тщательной очистке (см. ч. II, гл. I, § 1), конечной стадией которой является пропускание через нагретые магниевые или кальциевые стружки. В ином случае полученные гидриды будут содержать примеси оксидов.

## Глава II

### МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, ИХ СПЛАВОВ И НЕМЕТАЛЛОВ

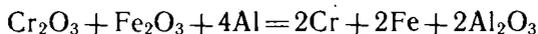
**Восстановление оксидов.** Металлотермическими реакциями называют реакции, протекающие между оксидами и металлами и приводящие к получению металлов в сплавленном виде за счет большого выделения теплоты. Если же выделяющейся теплоты не хватает для расплавления продуктов, то металл получается в виде мельчайших капелек, т. е. порошка.

Этот метод, открытый в 1856 г. Н. Н. Бекетовым, нашел применение как в промышленности, так и для лабораторного получения металлов, сплавов и некоторых неметаллов. Возможность данного метода определяется физико-химическими свойствами исходных и получаемых веществ и тепловыми условиями проведения реакций.

Наиболее часто в качестве восстановителя применяют алюминий. Для образования сплавленного блока металла количества выделяющейся теплоты должно хватить на нагревание веществ выше температуры плавления наиболее тугоплавкого из получаемых компонентов, а также на тепловые потери за время от начала процесса до окончания расщепления продуктов на шлак и металл. При восстановлении большинства оксидов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  и др.) алюминием выделяющейся теплоты вполне достаточно и на нагревание продуктов реакции, и на тепловые потери. В этом случае получается металл, который оседает на дно тигля. Восстановление  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  алюминием протекает с большой скоростью, с разбрасыванием реакционной смеси. Как показали опыты, проведенные в замкнутом пространстве, во время реакции большая часть этих оксидов в зоне реакции разлагается с выделением кислорода и образованием  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ . Выделяющийся кислород разбрасывает реакционную массу и перемешивает продукты, что мешает полному осаждению получаемого металла на дно тигля. Поэтому эти оксиды нельзя применять для

получения марганца, кобальта и их сплавов. Частичное разложение и испарение наблюдается при алюминотермическом восстановлении оксида хрома (VI) и оксида молибдена (VI). Эти оксиды также нельзя непосредственно использовать для алюминотермического получения металлов. Но их можно применять в качестве добавок к различным оксидам при получении сплавов. Для уменьшения испарения оксида молибдена (VI) в шихту добавляют фторид кальция.

Оксиды используют для получения двух-трехкомпонентных сплавов. При восстановлении некоторых оксидов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) алюминием выделяющейся теплоты недостаточно для нагревания продуктов реакции выше их температур плавления. Но если к ним добавить необходимое количество легковосстанавливаемых оксидов, то реакция



пойдет и сплав осядет на дно тигля.

Чтобы получился двухкомпонентный сплав, можно предложить следующий метод расчета. Восстановление оксида алюминием или другим металлом сопровождается выделением определенного количества теплоты, которое должно нагреть продукты реакции до соответствующей температуры:

$$t = \frac{q}{c_p},$$

где  $q$  — удельная теплота реакции, т. е. количество теплоты, выделяющейся на 1 г реакционной массы;  $c_p$  — средняя удельная теплоемкость продуктов реакции.

Но с начала реакции до окончания расслаивания продуктов на шлак и металл часть теплоты теряется. Поэтому реальная температура нагревания продуктов реакции составит:

$$t = \frac{q - q_1}{q \cdot c_p} \cdot q,$$

где  $q_1$  — количество теплоты, теряемой реакционной массой;  $\frac{q - q_1}{q}$  — доля потери теплоты.

Если принять, что теплоемкость продуктов реакции, т. е. металла и оксида алюминия, и тепловые потери являются постоянной величиной, то

$$t = Kq, \text{ где } K = \frac{q - q_1}{q \cdot c_p}$$

В действительности теплоемкости получаемых металлов несколько отличаются. Соотношение между массой металла и оксида алюминия меняется в зависимости от состава исходного оксида и атомной массы металла. Тепловые потери также меняются. При большом количестве шихты они меньше, а когда берут небольшие массы веществ (в лабораторных опытах), они больше.

Коэффициент  $K$  будет иметь приближенное значение. Поэтому при расщеплении продуктов реакции на шлак и металл можно дать только приближенную оценку температуры. Так, при восстановлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $t \approx 2600^\circ\text{C}$ , при восстановлении  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $t \approx 2400^\circ\text{C}$ . Значение  $K$ , по нашим данным, когда берут сравнительно небольшие навески (50—100 г), равно  $0,69 \text{ г}\cdot^\circ\text{C}/\text{Дж}$ .

Для определения минимальной массовой доли легковосстанавливаемого оксида, который необходимо добавить к трудновосстанавливаемому, составим уравнение:

$$q = \frac{\omega_1 (q_1 - q_2)}{100} + q_2$$

Это уравнение определяет удельную теплоту реакции восстановления смеси двух оксидов, в котором  $\omega_1$  — массовая доля легковосстанавливаемого оксида в смеси,  $q_1$  — удельная теплота его восстановления,  $q_2$  — удельная теплота восстановления трудновосстанавливаемого оксида. Если  $\omega_1 = 100\%$ , то  $q = q_1$ ; если  $\omega_1 = 0$ , то  $q = q_2$ .

Подставим значение  $q$  из последнего уравнения в уравнение  $t = Kq$  и получаем следующую формулу для вычисления оксида:

$$\omega = \frac{\left(\frac{t}{K} - q_2\right) \cdot 100}{q_1 - q_2}$$

Примем значение  $t$  равным температуре плавления наиболее тугоплавкого из получаемых компонентов. Обычно им является шлак — оксид алюминия, плавящийся при  $2050^\circ\text{C}$ . При таком условии  $\omega_1$  легковосстанавливаемого оксида в смеси с трудновосстанавливаемым является минимально необходимой при алюминотермическом восстановлении смеси двух оксидов.

Таблица 1. Удельная теплота восстановления оксидов алюминием

Оксид	Удельная теплота, Дж/г	Оксид	Удельная теплота, Дж/г	Оксид	Удельная теплота, Дж/г
$\text{CuO}$	4017	$\text{MoO}_3$	4502	$\text{V}_2\text{O}_5$	3364
$\text{CrO}_3$	6924	$\text{MoO}_2$	3324	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2444
$\text{Co}_3\text{O}_4$	4184	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3854	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1232
$\text{CoO}$	3316	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	3556	$\text{SiO}_2$	2492
$\text{NiO}$	3284	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	2686	$\text{TiO}_2$	1346

Пример. Определим массовую долю оксида хрома (VI), которую необходимо добавить к оксиду хрома (III), чтобы получить металлический хром. Искомый процент вычисляем так:

$$\omega(\text{CrO}_3) = \frac{\left(\frac{2050}{0,69} - 2444\right)}{6924 - 2444} \cdot 100\% = 11,8\%$$

Если в реакции участвуют оксиды состава  $MeO$ , относительное содержание сплава в продуктах реакции повышается, а суммарная теплоемкость продуктов реакции понижается и коэффициент  $K$  имеет значение, равное 0,8. Данные, рассчитанные по последней формуле, а также опытные данные приведены при описании получения соответствующих металлов и сплавов.

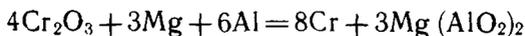
При восстановлении оксидов алюминием металлы и неметаллы получают в сплавленном виде и оседают на дно тигля. При использовании в качестве восстановителя магния и кальция металлы получают в виде порошка. Это можно объяснить тем, что образующийся оксид магния имеет высокую температуру плавления, во время реакции не расплавляется и изолирует друг от друга отдельные мельчайшие капли металла.

При проведении алюминотермических реакций необходимо соблюдать некоторые правила предосторожности. Алюминий берут в виде мелких крупинок. Порошкообразный алюминий, имеющийся в продаже под названием алюминиевой пудры, непригоден (он содержит окисленный металл). С неокисленным алюминием реакции протекают слишком бурно, происходит разбрасывание шихты, что снижает выход получаемого металла.

Оксиды, а также реактор (тигель) необходимо предварительно просушить при  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  (при наличии влаги реакционная смесь разбрасывается). После этого оксиды растирают в порошок и отделяют на сите от неразмельченных частичек. Высушенные и размельченные исходные вещества отвешивают на технических весах и тщательно перемешивают. При проведении реакции следует брать не менее  $25\text{--}30$  г исходных веществ (суммарно). С большим количеством веществ реакции идут еще лучше, и выход металлов увеличивается. Масса алюминия должна быть равна теоретически рассчитанной.

Чтобы получить металл или сплав без алюминия, следует брать его несколько меньше теоретически рассчитанного на  $1\text{--}2\%$ .

В качестве восстановителя можно использовать смеси порошкообразных металлов, а также смеси металлов с кремнием, например:



Несмотря на то что алюминат магния плавится при  $2135^\circ\text{C}$ , т. е. выше, чем оксид алюминия, реакции со смесью восстановителей идут лучше. Это объясняется тем, что при использовании данной смеси металлов теплоты выделяется больше, чем при использовании в качестве восстановителя алюминия. Например, алюминий оксид хрома (III) непосредственно не восстанавливает ввиду недостаточного количества выделяющейся теплоты. Смесь алюминия с магнием или кальцием этот оксид восстанавливает.

Для проведения реакции нужна зажигательная смесь.

**Приготовление зажигательной смеси.** Существует несколько рецептов приготовления зажигательной смеси: 1) 9 мас. ч. растертого пероксида бария смешивают с 1 мас. ч. порошкообразного алюминия; 2) берут 3 мас. ч. растертого нитрата калия и 1,3 мас. ч. алюминиевой пудры; 3) готовят смесь 4 мас. ч. растертого пероксида бария и 1 мас. ч. порошкообразного алюминия и добавляют 0,7 мас. ч. отдельно растертого хлората калия. Зажигательную смесь хранят в сухой, хорошо закупоренной стеклянной банке; готовить ее в больших количествах не рекомендуется.

**Заполнение реактора шихтой.** В качестве реактора используют магниальные или корундовые тигли, так как они термически стойки и вещества при работе с ними меньше загрязняются. Фарфоровые тигли, как правило, разрушаются. Поэтому их нужно помещать в песок, чтобы расплавленная масса не выливалась. Более удобны шамотовые или глиняные тигли, но в этом случае продукт несколько загрязняется кремнием и другими веществами.

Тигель 1 (рис. 3) заполняют на  $\frac{3}{4}$  его высоты смесью из оксида и восстановителя, утрамбовывают, делают небольшое углубление и засыпают сверху тонким слоем (около 1—1,5 мм) зажигательной смеси. Ленту магния 4 вставляют в углубление, которое затем заполняют зажигательной смесью в форме горки. Если лента магния покрыта слоем оксида, ее следует очистить ножом.

Реакцию можно проводить в песке или в оксиде магния, предварительно прокаленных. В таком материале, насыпанном в стальной ящик, делают углубление, в которое и помещают реакционную смесь в бумажном кулке (рис. 4).

**Меры предосторожности.** Реакцию проводят в вытяжном шка-

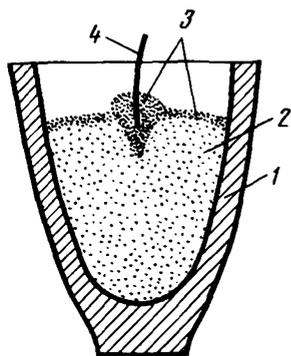


Рис. 3. Аллюминотермическое восстановление оксидов в тигле:

1 — тигель; 2 — смесь оксидов с алюминием; 3 — зажигательная смесь; 4 — лента магния.

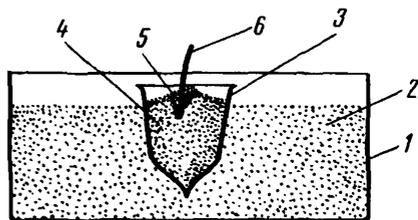


Рис. 4. Аллюминотермическое восстановление оксидов в песке:

1 — металлический ящик; 2 — песок; 3 — бумажный кулек; 4 — смесь оксидов с алюминием; 5 — зажигательная смесь; 6 — лента магния.

*фу, откуда убирают все легковоспламеняющиеся материалы. Тигель помещают на песок. Работают в защитных очках!*

**Проведение опыта.** Зажигательную смесь поджигают при помощи магниевой ленты. Если имеются магниевые стружки, то можно поджечь магний и бросить его на зажигательную смесь.

**Разделение продуктов реакции.** После окончания реакции тигель охлаждают, разбивают и «королек» металла отделяют от шлака. Иногда кусочки металла остаются в шлаке в виде включений. В этом случае шлак нужно разбить и отделить от него металл; кусочки шлака, приставшего к металлу, удаляют с помощью молотка на стальной плите.

**Выход продуктов реакции.** Выход продуктов реакции в лабораторных условиях в лучшем случае составляет 80—90% от теоретического. Чаще он составляет 60—70%. Выход в значительной степени определяется чистотой отделения металла от шлака, в котором металл часто остается в виде мелких трудноотделимых включений.

### Глава III

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

### § 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электролиз используется для получения электролитических покрытий металлов и для осаждения металла в виде порошка. Плотные мелкокристаллические осадки, прочно сцепленные с катодом, выделяются из электролитов, содержащих металл в составе комплексного иона. Металлы в порошкообразном состоянии образуются при больших плотностях катодного тока. В этих условиях в прикатодном слое электролита мало ионов металла, поэтому на катоде выделяется и водород.

Электролиз в каждом конкретном случае проходит при определенной разности потенциалов на электродах, которая называется напряжением разложения. Оно равно разности скачков потенциалов на электродах (в В), к которой необходимо прибавить значение омического падения напряжения в электролите:

$$U = \frac{Il}{\chi S},$$

где  $I$  — сила тока (в А), идущего через электролизер;  $l$  — расстояние между электродами (в м);  $\chi$  — удельная электрическая проводимость электролита (в См<sup>1</sup>/м);  $S$  — поверхность электрода (в м<sup>2</sup>).

---

<sup>1</sup> Сименс (См) — единица измерения электрической проводимости.

Скачок потенциала на отдельном электроде вычисляется по уравнению Нернста. Полученное значение называется равновесным потенциалом и относится к неработающему электроду. Потенциал работающего электрода (электрода, на котором идет электродный процесс) всегда больше равновесного вследствие поляризации. Поляризацией называется отклонение потенциала электрода от равновесного значения. Потенциал работающего электрода меняется в зависимости от силы тока. Эта зависимость, выраженная графически, называется поляризационной кривой. Чем круче поднимается поляризационная кривая (более сильно меняется потенциал электрода от плотности тока), тем меньше поляризация.

На основании поляризационных кривых можно определить условия («потенциал — плотность тока»), при которых будет выделяться одно вещество из смеси двух веществ или одновременно два вещества. На рисунке 5 приведены поляризационные кривые четырех веществ: А, В, С и D. Потенциалы выделения веществ А и В близки. При потенциале  $E_1$  и силе тока  $I_1$  будет выделяться только одно вещество В. Если же потенциал и силу тока уменьшить до  $E_2$  и  $I_2$ , то будут одновременно выделяться два вещества. При потенциале  $E_3$  и силе тока  $I_3$  начнет выделяться вещество А. Поляризация электродов при выделении веществ В и С происходит примерно в равной степени, так как наклон поляризационных кривых по существу одинаков. Но выделяются на электродах эти вещества при разных потенциалах, например при  $E_4$  и  $E_5$ , поэтому их легко разделить электролитическим методом. Однако в соответствии с уравнением Нернста равновесный потенциал электрода в процессе электролиза при уменьшении концентрации разряжающегося иона (выработка) становится более отрицательным. Поэтому в процессе электролиза потенциалы выделения двух металлов могут сближаться. В электролит часто вводят различные добавки, изменяющие структуру осадков, улучшающие рассеивающую способность ванны и т. д. К добавкам относятся комплексообразователи. Они, связывая ионы металла в комплекс, снижают их

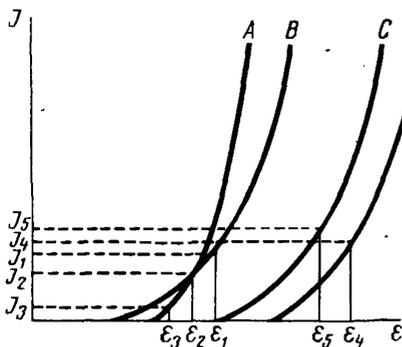


Рис. 5. Поляризационные кривые.

концентрацию в растворе и делают потенциал металла более отрицательным.

Некоторые металлы не удается выделить электролизом водных растворов. Это металлы, обладающие большим отрицательным потенциалом (щелочные, щелочноземельные), а также металлы, на которых имеется небольшое перенапряжение водорода (ванадий, ниобий, тантал, титан, цирконий). В определенных усло-

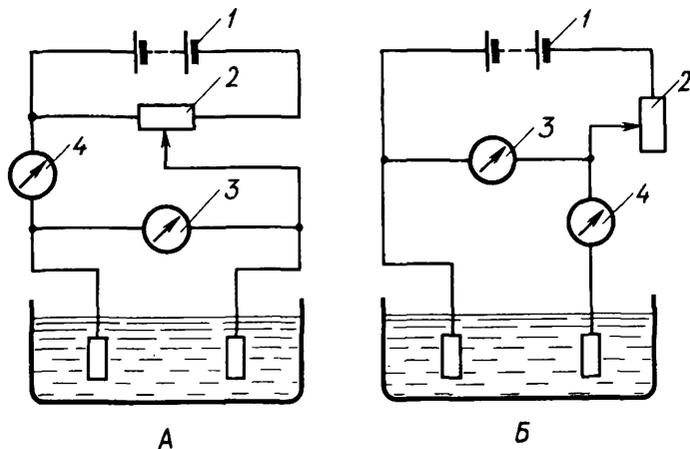


Рис. 6. Схема включения электролизеров:

1 — источник постоянного тока; 2 — реостат; 3 — вольтметр; 4 — амперметр.

виях они осаждаются на электроде тончайшим слоем, но затем процесс прекращается вследствие выделения на них водорода.

Практически в лабораторных условиях электролиз проводят в стеклянных электролизерах или в самодельных электролизерах, изготовленных, например, из органического стекла (стеклянные ванны прямоугольной формы). Могут быть две схемы (А и Б) включения электролизера (рис. 6). Реостат 2 должен иметь достаточное сопротивление, особенно в случае А. Источником тока служит батарея аккумуляторов или выпрямитель 1. Изменяя сопротивление реостата, можно регулировать напряжение и силу тока, которые измеряются вольтметром 3 и амперметром 4. Плотность тока взаимосвязана с омическим сопротивлением ванны и напряжением. Практически плотность тока регулируется изменением подаваемого напряжения. При значительной плотности тока и при большом сопротивлении электролита напряжение может достигать 20—30 В. Для уменьшения сопротивления ванны рекомендуется расстояние между электродами делать меньше. Если электролиз проводят при повышенной температуре, ванну обогревают термостатом или в электролит помещают змеевик, через который пропускают горячую воду. Более удобны для питания электролизеров выпрямители с регулируемым напряжением, в которые вмонтированы вольтметр и амперметр. Согласно закону Фарадея определяют массу вещества, выделившегося при электролизе. За счет побочных реакций выход вещества от теоретически возможного обычно составляет 90—95%, а при выделении хрома 40—30% и ниже. Если точно поддерживать силу тока, то можно (приблизительно) определить выход по току.

## § 2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ПОРОШКООБРАЗНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, АМАЛЬГАМАМИ И ДРУГИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Возможность восстановления ионов металлов или неметаллов другими металлами может быть определена по уравнению Нернста. Для качественной оценки можно пользоваться рядом напряжений, составленным на основе стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем.

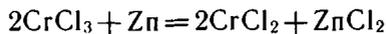
При получении металлов восстановлением их ионов более активными металлами необходимо учитывать следующее:

1. Разность в электродных потенциалах восстанавливаемого металла и металла-восстановителя. Чем больше эта разность, тем легче идет процесс восстановления. Если использовать такие активные восстановители, как щелочные и щелочноземельные металлы, то в растворах наряду с ионами металлов восстанавливаются ионы водорода и образуются щелочи. Поэтому наиболее часто в качестве восстановителей используют цинк, кадмий или алюминий. Для восстановления меди, ртути и других подобных металлов можно воспользоваться железом.

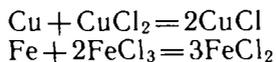
2. Крупинки восстановителя должны быть мелкими (1—2 мм). С большими крупинками реакция идет медленно. Они покрываются выделяющимся металлом, через который диффундируют ионы восстанавливаемого металла и металла-восстановителя.

3. Наличие оксидных пленок на поверхности восстановителя. Эти пленки имеются практически на всех металлах. Они с разной скоростью растворяются в слабокислых растворах солей, но существенного влияния на скорость взаимодействия металлов с растворами солей не оказывают. Для получения металлов таким способом к раствору соответствующей соли, взятой в избытке, добавляют металл-восстановитель. Раствор взбалтывают и оставляют на несколько часов или дней. Затем порошкообразный осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом и высушивают. Полученные металлы (медь, серебро, платиновые металлы) желательно промыть разбавленной кислотой.

Амальгамы, например, щелочных и щелочноземельных металлов обладают более сильными восстановительными свойствами. Но при недостатке в приэлектродном слое ионов металла восстанавливаются ионы водорода, в растворе образуется свободная щелочь, под действием которой ионы многих металлов дают осадки гидроксидов. Этот метод применим и для получения растворов или осадков солей металлов, находящихся в низшей степени окисления (например,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{V}^{+3}$ ,  $\text{Mo}^{+3}$  и т. д.):



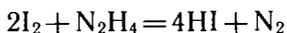
Значительным неудобством метода является то, что соль получается в смеси с другой солью. Поэтому желательно в качестве восстановителя брать металл, однотипный с восстанавливаемым ионом, например:



В подобных случаях выделение соли не представляет трудностей.

Многие соли металлов, находящихся в низшей степени окисления, а также некоторые металлы и неметаллы можно получить, использовав в качестве восстановителей такие вещества, как гидразин, гидросиламин, сернистую и щавелевую кислоты.

В препаративном отношении одним из лучших восстановителей является гидразин. Он обладает не только высокими восстановительными свойствами, но при его использовании не образуется побочных продуктов, мешающих синтезу:



Методика использования этих восстановителей является сложной, хотя в каждом конкретном случае следует учитывать некоторые особенности (они описаны в практической части).

## Глава IV

### ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ, НЕМЕТАЛЛОВ И ОКСИДОВ

#### § 1. ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ ХЛОРОМ

При выборе конструкции установки для хлорирования необходимо учитывать: 1) физические и химические свойства исходного вещества и получаемого хлорида; 2) чистоту хлора; 3) количество получаемого хлорида.

Реакции хлорирования протекают при нагревании и с выделением значительных количеств теплоты. Поэтому, если хлор подают в реактор с равномерной скоростью и в нужном количестве, процесс протекает автотермично и подогревать вещество нужно только в начале реакции. Многие исходные вещества (сера, селен, цинк, кадмий, алюминий) плавятся, поэтому их следует помещать в реактор для хлорирования в лодочках. Если же вещество помещается без лодочки, то нужно обеспечить горизонтальное положение реактора, чтобы расплавленное вещество не вытекало из реактора.

Получаемые хлориды при температуре хлорирования могут испаряться или находиться в твердом или жидком состоянии, что влияет на скорость реакции. Испаряющиеся хлориды ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) током хлора уносятся из реакционного пространства и конденсируются на более холодных стенках прибора. Если же хлорид получается в твердом ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  и т. д.) или жидком состоянии ( $\text{MnCl}_2$ ), то он будет покрывать поверхность хлорируемого металла и замедлять реакцию хлорирования.

При давлении 1 кПа испарение хлоридов идет с небольшой скоростью, поэтому возгонку можно вести в этих условиях. При 10 кПа возгонка идет со значительной скоростью. В этом случае над хлорируемым веществом можно пропускать сильный ток хлора. Испарение хлоридов позволяет отделять продукт реакции от исходного вещества. Этим методом можно получать и плохо испаряющиеся хлориды, например хлорид Mn (II), который кипит при 1231 °С. Опыт показывает, что если хлорирование марганца в виде кусочков 2—4 мм вести при температуре 700—800 °С, то через 1—2 ч он полностью превращается в хлорид.

Оксидные пленки, имеющиеся на поверхности металлов, в большинстве случаев хлорированию не подвергаются. Следовательно, они могут загрязнять получаемый хлорид, если он не возгоняется из реакционного пространства. К тому же они замедляют процесс хлорирования. При наличии в хлоре кислорода и паров воды эти примеси могут вступать в реакцию с хлорируемым веществом и давать оксиды. В этих случаях хлорирование веществ, обладающих большим сродством к кислороду (кремний, бор, хром) и дающих плотные оксидные пленки, сильно замедляется. В то же время хлорирование протекает при комнатной температуре, если хлор идеально чист и вещества не содержат оксидных пленок. Например, при размалывании кремния и бора в атмосфере чистого хлора хлориды легко образуются и без нагревания.

В зависимости от свойств исходных и конечных веществ для хлорирования применяют различные установки. Вещества, дающие жидкие и легкокипящие хлориды (фосфор, сера, селен, теллур, олово и др.), хлорируют в приборе (рис. 7). Для этого 5—10 г вещества помещают в трубку из тугоплавкого стекла, вытесняют хлором воздух и подогревают трубку газовой горелкой до начала реакции, что заметно по выделению теплоты и образованию своеобразного тумана. Размеры прибора и особенно размеры холодильника и приемника выбирают в соответствии с навеской хлорируемого вещества. При небольшой навеске

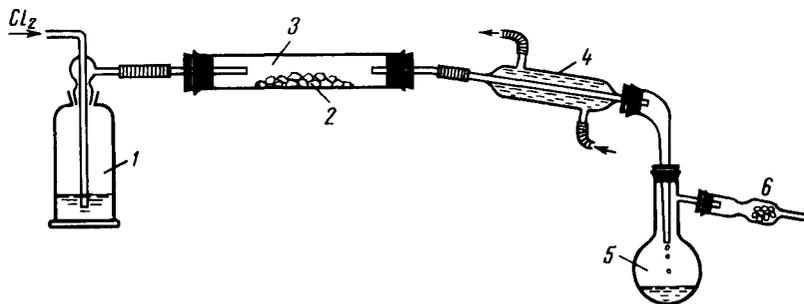


Рис. 7. Получение легкокипящих хлоридов:

1 — счетчик пузырьков с концентрированной серной кислотой; 2 — хлорируемое вещество; 3 — трубка из обычного стекла; 4 — холодильник; 5 — приемник; 6 — хлоркальциевая трубка.

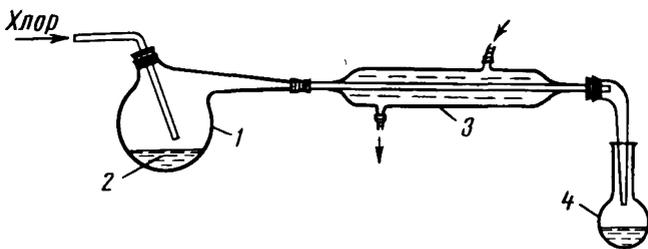


Рис. 8. Получение легкокипящих хлоридов хлорированием легкоплавких металлов или неметаллов:

1 — реактор; 2 — расплавленный металл или неметалл; 3 — холодильник; 4 — приемник.

они должны быть небольшими, так как часть продукта остается на стенках холодильника и приемника. Желательно отдельные части прибора соединять на шлифах. В крайнем случае резиновые переходы между отдельными деталями прибора должны быть по возможности короче, так как хлор и особенно хлориды действуют на каучук.

Для получения легкокипящих хлоридов, например хлоридов олова, серы, удобна установка, приведенная на рисунке 8. В реторту помещают вещество (серу, гранулированное олово и т. д.) и при небольшом нагревании пропускают хлор. Пары хлорида конденсируются в холодильнике и стекают в приемник.

Хлориды, которые возгоняются при температуре  $100\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), получают в другом приборе (рис. 9). Хлорируемое вещество 2 помещают в первое колено трубки для хлорирования 3. После вытеснения из системы воздуха хлором вещество в трубке нагревают газовой горелкой и, продолжая пропускать хлор, проводят хлорирование. Хлорид собирается во втором колене трубки. После окончания хлорирования продукт перегоняют в слабом токе хлора в третье колено трубки, что позволяет получить его в более чистом виде. Для возгонки вещества нагревают соответствующее колено трубки. Необходимо следить, чтобы продукт не скапливался в узких местах трубки. Затем прибор разбирают, трубку с веществом быстро

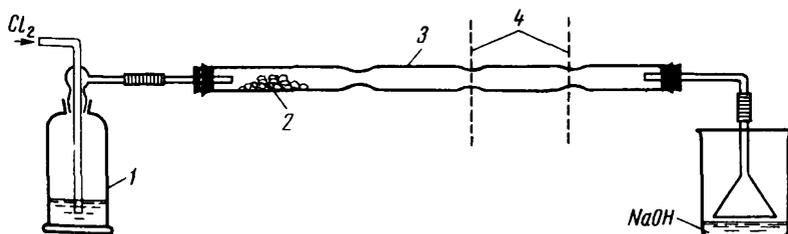


Рис. 9. Получение легковозгоняющихся хлоридов:

1 — счетчик пузырьков с серной кислотой; 2 — хлорируемое вещество; 3 — трубка для хлорирования; 4 — место запаивания продукта.

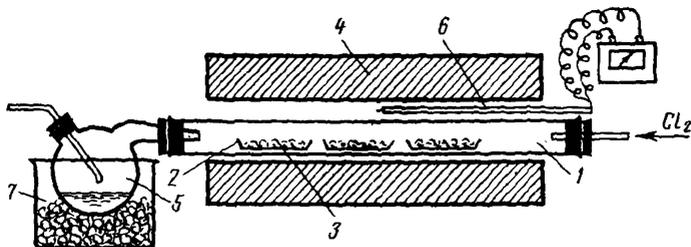


Рис. 10. Получение больших количеств легковогоняющихся хлоридов:

1 — фарфоровая или кварцевая трубка; 2 — лодочки; 3 — хлорируемое вещество; 4 — электропечь; 5 — приемник хлоридов; 6 — термопара; 7 — охлаждающая смесь.

закрывают пробками для предупреждения попадания влаги, воздуха и запаивают его во втором и третьем коленах.

Большие количества легковогоняющихся хлоридов удобно получать в приборе, схема которого приведена на рисунке 10. Хлорирование проводят в фарфоровой или кварцевой трубке 1, куда помещают в лодочках 2 вещество 3. Трубку нагревают электропечью 4. Получаемый хлорид током хлора уносится в приемник 5, который изготовляют из реторты. Его полезно охлаждать холодной водой. Температура контролируется термопарой 6.

Если работу проводят не под тягой, то следы непрореагировавшего хлора попадают в помещение. В этом случае желательно иметь установку, имеющую на выходном конце поглотитель (рис. 11). Поглотительную колонку 4 заполняют битым стеклом или нарезанными трубками, которые смачивают разбавленным раствором щелочи. Чтобы при возможных перерывах при подаче хлора влажный воздух не попал в реакционную трубку, в систему включают U-образную трубку 3, наполненную хлоридом кальция.

Хлор, получаемый в лабораторных условиях окислением хлороводородной кислоты перманганатом калия или оксидом марган-

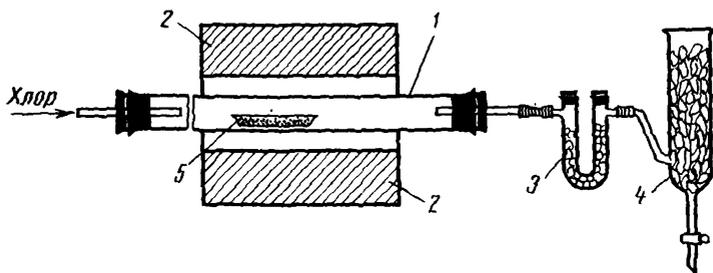


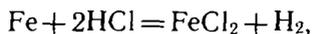
Рис. 11. Прибор для получения неспаряющихся хлоридов с поглотителем хлора:

1 — фарфоровая или кварцевая трубка; 2 — электропечь; 3 — поглотительная трубка с хлоридом кальция; 4 — поглотительная колонка с раствором щелочи; 5 — лодочка с хлорируемым веществом.

ца (IV), содержит кислород и пары воды. Примеси этих веществ окисляют алюминий, титан, цирконий, кремний, бериллий, бор и т. д. Поэтому хлориды загрязняются оксидами. Следовательно, для получения чистых хлоридов необходимо или хлор подвергать специальной очистке, или хлориды отгонять из реакционного пространства. Для очистки хлора от кислорода его пропускают через раскаленную трубку, наполненную углем. Кислород дает с углем оксид углерода (II), который не мешает хлорированию. Некоторые оксиды, например меди, свинца, кобальта, никеля, щелочных и щелочноземельных металлов, сравнительно легко превращаются в хлориды. Поэтому при хлорировании этих металлов хлор можно не очищать от кислорода.

## § 2. ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ ХЛОРОВОДОРОДОМ

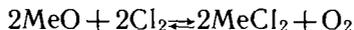
Хлорирование металлов и неметаллов сухим хлороводородом протекает более спокойно, чем с хлором. Поскольку реакции идут с выделением водорода:



хлориды всегда получаются в низшей степени окисления. Поэтому данный метод удобен для получения  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  и некоторых других хлоридов. При использовании хлороводорода в отличие от хлора процесс идет, как правило, при более высоких температурах. Хлорирование проводят в фарфоровых или кварцевых трубках, куда помещают лодочку с исходным веществом (рис. 1.), или в трехколенных стеклянных трубках (рис. 2). Хлорид остается в лодочке или возгоняется и конденсируется на холодных стенках трубки. Собирать его в том и в другом случае трудно. Для этого после охлаждения трубки лодочку быстро вынимают металлическим крючком, трубку устанавливают вертикально и, подставив к нижней ее части приемник (широкую пробирку и др.), быстро проталкивают возгон в приемник металлическим прутом.

## § 3. ХЛОРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ

Хлорирование оксидов — процесс обратимый:



Поскольку эта реакция гетерогенная, состояние равновесия определяется соотношением концентраций хлора и кислорода в газовой фазе:

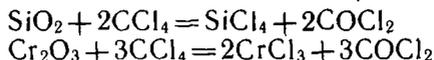
$$K_p = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{Cl}_2]^2}$$

Следовательно, действуя избытком чистого хлора на оксид, можно и сместить процесс в сторону образования хлорида. Однако

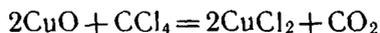
при таком методе хлорирования значительная часть хлора будет расходоваться непроизводительно.

Хлориды многих элементов при 25 °С более устойчивы, чем оксиды. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов под действием хлора легко переходят в хлориды. В состоянии равновесия при высоких температурах в газовой фазе находится большое количество кислорода и незначительное количество хлора. Оксиды бора, кремния, бериллия, алюминия, титана и некоторых других элементов хлорируются с трудом. Практически хлорирование этих оксидов проводят в присутствии кислородотнимающего агента, облегчающего смещение равновесия в сторону образования хлорида. Из них наиболее удобно применять уголь. При хлорировании оксидов уголь окисляется главным образом до оксида углерода (II), который с хлором (при его избытке) дает фосген. Если хлор пропускать медленно через смесь оксида с избытком угля, то содержание фосгена в отходящих газах уменьшается, а содержание оксида углерода (II) увеличивается. Такие равновесные реакции с участием углерода изучены, и в некоторых случаях даже определены их константы равновесия. Уголь удобен для практического применения не только потому, что при его окислении образуются газы, легко выводимые из сферы реакции, но еще и потому, что углерод практически не хлорируется (в отличие от других веществ, отнимающих кислород).

Для хлорирования применяют также тетрахлорид углерода, фосген или хлориды серы, т. е. вещества, в которых имеется элемент-восстановитель, отнимающий кислород от оксида. По-видимому, из указанных веществ наилучшими хлорирующими свойствами обладает тетрахлорид углерода. При его взаимодействии с устойчивыми оксидами углерод восстанавливается до оксида углерода (II), который с избытком хлора дает фосген:

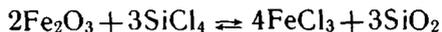


При хлорировании менее устойчивых оксидов углерод тетрахлорида переходит главным образом в оксид углерода (IV), например:



Поэтому при использовании для хлорирования тетрахлорида углерода отходящие газы необходимо направить в хорошую тягу.

Примеси оксидов других элементов, имеющих в исходном веществе, также подвергаются галогенированию. При этом между галогенидами и оксидами устанавливается равновесие, смещенное в сторону образования наиболее устойчивого галогенида или оксида, например:



Хлорированию можно подвергнуть также и некоторые соли

(карбонаты, сульфаты, нитраты, сульфиды и др.), но никаких особых преимуществ эти исходные вещества перед оксидами не имеют. В отдельных случаях возможны некоторые осложнения; например, при хлорировании сульфидов образуются хлориды серы, загрязняющие продукт.

Для хлорирования готовят смесь из оксида и угля. Уголь берут в некотором избытке по сравнению с теоретическим расчетом, считая, что он в данном процессе окисляется до оксида углерода (II). Смесь оксида и угля растирают в ступке, заливают густым крахмальным клейстером, перемешивают и полученную пасту помещают тонким слоем (0,5 см) на бумагу. После высушивания смеси в сушильном шкафу ее разламывают на кусочки и прокаливают в закрытом тигле при 600—700 °С. Полученные кусочки помещают в фарфоровую или кварцевую трубку, обогреваемую электрической печью, и прокалывают в токе хлора при 800—1100 °С в зависимости от прочности оксида. Хлор пропускают через трубку со скоростью одного-двух пузырьков в 1 с в промывалке. Хлорирование проводят в течение 1—1,5 ч. Если получаемый хлорид при комнатной температуре — легкоиспаряющаяся жидкость ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ), то хлорирование проводят в установке, изображенной на рисунке 7. (Электропечь на рисунке не указана.)

Если же получают трудноиспаряющийся хлорид, например хлорид хрома (III), то он в виде возгона скапливается на более холодных стенках трубки, в ее отводящем конце. (В этом случае холодильник не используют.)

Продукты возгонки прочно удерживаются на стенках трубки. Поэтому после окончания реакции и охлаждения трубки в слабом токе хлора сначала удаляют непрореагировавшую массу. Для этого трубку ставят вертикально и осторожно постукивают ее концом о твердую поверхность. Затем продукт снимают стеклянной палочкой или металлическим прутом на лист гладкой бумаги.

Для хлорирования оксидов тетрахлоридом углерода используют другой прибор (рис. 12). Оксид помещают в одной или

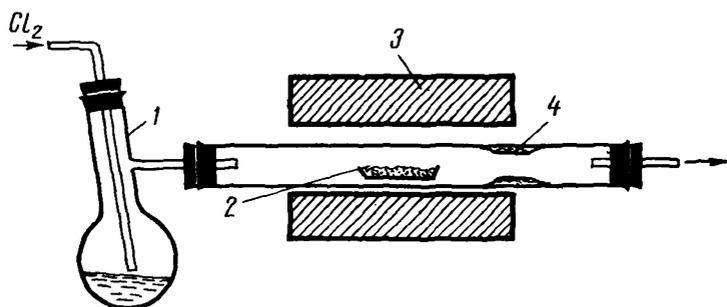


Рис. 12. Хлорирование оксидов тетрахлоридом углерода:

1 — колба с тетрахлоридом углерода; 2 — лодочка с хлорируемым веществом; 3 — электропечь; 4 — возгон хлорида.

## § 2. БРОМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ БРОМОВОДОРОДОМ ИЛИ СМЕСЬЮ БРОМА С ДРУГИМИ ГАЗАМИ

При использовании индифферентного газа ( $H_2$ , He,  $CO_2$ ) в качестве переносчика паров брома применяют установку, приведенную на рисунке 14. В этой же установке полученный бромид можно очистить возгонкой. Металл или неметалл помещают в первое колено четырехколенной стеклянной трубки и включают ток газа, который захватывает пары брома, находящиеся в реторте. В качестве резервуара для брома можно также использовать пробирку или перегонную колбу. После вытеснения воздуха из трубки нагревают ее первое колено А до  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ , продолжая пропускать газ-переносчик. Трубку с перетяжками применяют в том случае, когда температура возгонки бромидов лежит в пределах  $100\text{--}350^\circ\text{C}$ . Тогда большая часть продукта собирается во втором колене трубки. При нагревании в пламени газовой горелки бромид перегоняют в слабом токе газа в третье колено. Повторная возгонка позволяет получить бромид в чистом состоянии. Бром нужно брать в недостатке по сравнению с теоретически необходимым количеством, чтобы его полностью использовать. После окончания реакции пары брома вытесняют из трубки индифферентным газом, прибор разбирают и трубку закрывают пробками. Затем продукт запаивают в последнем колене на газовой горелке. При наличии в газах-переносчиках примесей кислорода или паров воды бромирование замедляется вследствие образования на поверхности вещества оксидной пленки. Такие металлы, как ванадий, тантал, молибден, вольфрам, дают летучие оксидбромиды, которые загрязняют полученный бромид. Поэтому следует очистить применяемые газы, пропуская их через трубку, наполненную магниевыми стружками и нагретую до  $500\text{--}550^\circ\text{C}$ .

Если получаемый бромид не возгоняется, то реакция идет медленно, так как продукт реакции покрывает поверхность исходного вещества.

Для проведения реакции при  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$  может служить установка, которая показана на рисунке 12. В перегонную колбу наливают бром. В качестве переносчика брома применяют азот, водород или аргон. Если давление паров бромидов при

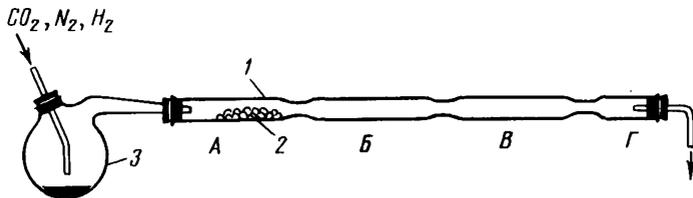


Рис. 14. Прибор для бромирования с использованием газа-переносчика:

1 — четырехколенная трубка; 2 — бромируемое вещество; 3 — бром.

температуре реакции меньше 1 кПа, то большая часть брома остается в лодочке. При большем давлении пара (5 кПа и более) он возгоняется и конденсируется в холодном конце трубки. После окончания реакции, которая длится 1,5—2 ч, печь выключают и, продолжая пропускать очень слабый ток газа-носителя, трубку охлаждают. Затем прибор разбирают и лодочку быстро вынимают. Если продукт находится в лодочке, то его с помощью скальпеля быстро вынимают и помещают в пробирку для запаивания. Если же вещество возгоняется, то его снимают со стенок трубки стеклянной палочкой или металлическим стержнем на лист гладкой бумаги и быстро пересыпают в пробирку для запаивания.

Смесь азота и водорода, используемая в качестве переносчика брома, легко приготовить из аммиака. Раствор аммиака подогревают в колбе. За скоростью его выделения следят по пузырькам в счетчике, наполненном раствором концентрированной щелочи. Выделяющийся аммиак поступает в трубку, в которой находятся мелкие железные стружки или тонкая железная проволока, нагретые до 700—1000 °С. При этой температуре аммиак практически полностью разлагается на азот и водород. Он не нуждается в какой-либо специальной очистке и пригоден при получении большинства бромидов.

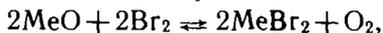
Оксид углерода (IV) в качестве переносчика брома можно применять только в том случае, если он не окисляет бромлируемый металл или неметалл. При бромировании бора, кремния, магния, бериллия и элементов подгрупп хрома, ванадия, марганца применять оксид углерода (IV) нельзя. При бромировании элементов подгруппы железа его применение нежелательно.

### § 3. БРОМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ БРОМОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Бромирование металлов в водных растворах приводит к образованию кристаллогидратов. В коническую колбу на 100—150 мл помещают 3—5 г металла в виде порошка, тонкой проволоки или стружек, к которому приливают 15—20 мл воды и теоретически рассчитанное количество брома. Бром наливают небольшими порциями (*тяга!*) из мерного цилиндра. Иногда реакция присоединения брома идет с большой скоростью, особенно когда используется мелкодисперсный порошок металла, при этом выделяется теплота и жидкость закипает, поэтому для охлаждения колбу помещают в холодную воду. После окончания реакции к раствору добавляют небольшое количество металла и кипятят для удаления возможных следов брома. Горячий раствор бромида профильтровывают и кристаллизуют

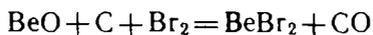
#### § 4. БРОМИРОВАНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ БРОМОМ

Непосредственно взаимодействуют с бромом только малопрочные оксиды, например оксиды меди, свинца, а также щелочных металлов, образующие прочные бромиды. При бромировании оксидов устанавливается равновесие:



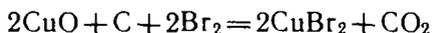
которое в подавляющем большинстве случаев смещено в сторону оксидов. Для смещения подобных равновесий в сторону образования бромидов применяют уголь, который связывает кислород.

Реакции с прочными оксидами, например с оксидами бериллия, магния, алюминия, кремния, элементов подгруппы титана и ванадия, идут с образованием оксида углерода (II):



Когда бромированию подвергаются элементы, имеющие различные степени окисления, то при этом получается некоторое количество оксида углерода (IV) за счет восстановления высших оксидов до оксидов с низшей степенью окисления.

При бромировании малопрочных оксидов, например оксида меди (II), образуется главным образом оксид углерода (IV):



Для приготовления исходной смеси оксид и уголь, взятый в небольшом избытке от теоретически необходимого количества, перетирают в ступке, заливают густым крахмальным клейстером, перемешивают и густую пасту помещают тонким слоем (0,3—0,5 см) на лист бумаги. После просушивания смесь разламывают на небольшие кусочки и высушивают при 400—500 °С. Затем смесь помещают в трубку для бромирования и при соответствующей температуре пропускают пары брома. Бромирование ведут в установке, изображенной на рисунке 12. В колбу 1 наливают брома в 1,5—2 раза больше теоретически необходимого количества и после нагревания до нужной температуры в колбу пропускают слабый ток водорода, азота, аргона или смесь азота и водорода. Этим методом можно получить бромиды, которые при температуре реакции возгоняются, т. е. имеют давление пара не менее 1 кПа. Бромирование и испарение вещества идут лучше, когда давление пара равно атмосферному.

После того как израсходуется 80—90% брома, электропечь выключают и трубку охлаждают в слабом токе газа; затем установку разбирают, лодочку вынимают из трубки, а возгон переносят в пробирку для запаивания. Газоотводящий конец установки необходимо соединить с резиновым шлангом, заканчивающимся под тягой. В ином случае трубку для бромирования необходимо соединить с поглотителем для брома (рис. 9, 11).

**ИОДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ, НЕМЕТАЛЛОВ  
И ОКСИДОВ****§ 1. ИОДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ  
ИОДОМ**

Иодирование металлов и неметаллов проводят при их нагревании в парах иода. Наиболее простой метод иодирования — совместное нагревание веществ в запаянных стеклянных или кварцевых ампулах.

Для работы используют ампулу, имеющую два колена (рис. 13).

Металл и иод, взятые по расчету, помещают отдельно в ампулу и запаивают ее по линии *ав*. Затем нагревают металл до 300—500 °С. Иод к металлу поступает в результате испарения. Если давление паров иодида при температуре 300—350 °С меньше 10 Па, то большая часть его останется в том же колене трубки, где и металл. В этом случае иод необходимо брать или точно в соответствии с уравнением реакции, или в небольшом избытке. При недостатке иода получаемый иодид будет загрязнен исходным материалом. Если же при температуре иодирования продукт имеет давление паров 5 кПа и более, то он будет возгоняться и конденсироваться во втором колене трубки и в суженной части. В этом случае металла нужно брать несколько больше теоретически рассчитанного количества, поскольку иодиды растворяют и присоединяют иод. Полученное вещество для удаления иода нужно снова перегнать из второго колена в первое, где находится еще не вступивший в реакцию металл. Для этого, не меняя положения трубки, нагревают второе колено, тогда вещество будет возгоняться в холодную часть трубки. Затем после охлаждения нужно снова нагреть возгон, чтобы он сконденсировался в колене, где был ранее иод. Во время этой операции иод, захваченный иодидом, будет вступать в реакцию с металлом. После вторичной возгонки иодид запаивают в трубке.

**§ 2. ИОДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ СМЕСЬЮ ПАРОВ  
ИОДА С ВОДОРОДОМ, АЗОТОМ, ОКСИДОМ УГЛЕРОДА (IV) ИЛИ  
АРГОНОМ**

Простейшая установка иодирования металлов и неметаллов парами иода в смеси с газом-носителем изображена на рисунке 15. Если получаемый иодид возгоняется при 200—300 °С, то для работы применяют четырехколенную трубку. В первое колено помещают металл 3, а затем иод 2. Металл нужно брать в виде тонкой проволоки, стружки или крупки и помещать его таким слоем, чтобы не было просветов и не наблюдалось проскоков паров иода во второе колено трубки. Вытесняют воздух из трубки

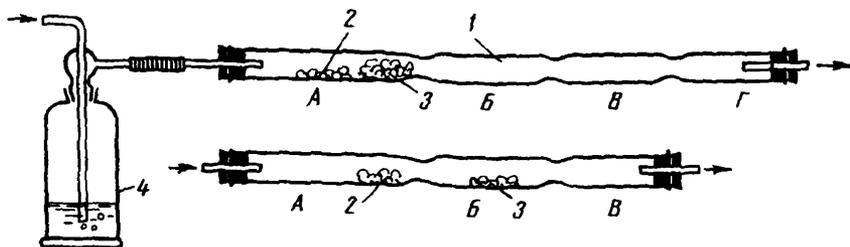


Рис. 15. Иодирование металлов и неметаллов:

1 — четырехколенная стеклянная трубка; 2 — иод; 3 — иодируемое вещество; 4 — промывная склянка (счетчик пузырьков) с серной кислотой.

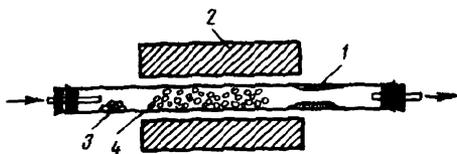


Рис. 16. Иодирование оксидов парами иода:

1 — возгон иодида; 2 — электропечь; 3 — иод; 4 — смесь оксида и угля.

газом-носителем и нагревают ее в том месте, где находится металл. При этом испаряется и иод. Газ-носитель захватывает пары иода и относит их к металлу. При достаточной толщине слоя металла во второе отделение будут поступать только пары иодида. После испарения всего иода нагревают колено *Б*, из которого пары иодида будут испаряться и током газа-носителя относиться в колено *В*, где вещество и запаивают.

Если иодид испаряется выше 400—500 °С, то для иодирования используют кварцевую или фарфоровую трубку (рис. 16). Металл или неметалл помещают в среднюю часть трубки или в лодочке. Иод помещают в начале трубки и подогревают его до 80—100 °С. Пары иода увлекаются к металлу газом-носителем: водородом, азотом, оксидом углерода (IV) или аргоном. Оксид углерода (IV) можно применять только в том случае, если он не окисляет металл (сурьма, висмут, ртуть, кадмий, свинец). После окончания реакции продукт снимают железной ложечкой, загнутой на конце под углом, быстро помещают в пробирку и запаивают.

### § 3. ИОДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ ИОДОМ В ВОДЕ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Многие металлы медленно взаимодействуют с водной взвесью иода. Реакцию можно ускорить при наличии в воде веществ, повышающих растворимость иода, например спирта. Смесь растертого иода с водой помещают в коническую колбу и добавляют порошок металла. На 1 мас. ч. иода необходимо брать 5—6 мас. ч. воды; металл берут в небольшом избытке по сравнению с теоретически необходимым количеством. Скорость реакции зависит

от химической природы металла и его степени окисления. Реакция идет с небольшим разогреванием. Если разогревания раствора не происходит, то к нему прибавляют этанол. При значительном разогревании, что наблюдается, когда берут мелкодисперсный металл, раствор нужно охлаждать водой. Когда реакция закончится, раствор некоторое время кипятят, чтобы иод полностью прореагировал. Прозрачный раствор отфильтровывают от осадка и оставляют кристаллизоваться. Этим методом можно получить кристаллогидраты разнообразных иодидов (железа, кобальта, никеля, магния, цинка, кадмия и т. д.).

Помимо водных растворов иода для реакции можно использовать также и его растворы в органических растворителях, например в толуоле, ксилоле, спирте и т. д. Металл помещают в коническую колбу, заливают небольшим количеством органического растворителя и отдельными порциями приливают раствор иода в этом же растворителе. Иод берут в недостатке от теоретически необходимого количества. Раствор некоторое время нагревают при взбалтывании, кипятят, отфильтровывают от нерастворившегося металла и испаряют растворитель.

#### **§ 4. НОДИРОВАНИЕ ОКСИДОВ ИОДОМ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЯ**

Метод заключается в пропускании паров иода над раскаленной смесью оксида и угля. С смесь оксида и угля (готовят так, как это описано в § 3, гл. IV и § 4, гл. V, ч. I) помещают в кварцевую или фарфоровую трубку и при 800—1100 °С пропускают над смесью пары иода (рис. 15, 16). Иод помещают перед смесью оксида с углем. Пары иода переносятся водородом, азотом или аргоном. Образующийся иодид возгоняется и оседает в виде конденсата на более холодных стенках трубки. Иодид снимают железной ложечкой, загнутой на конце под углом, помещают в пробирку и быстро ее запаивают, а можно запаять второе колено трубки.

### **Глава VII**

## **ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ**

### **§ 1. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ ПУТЕМ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО СОЕДИНЕНИЯ ВЕЩЕСТВ**

При непосредственном взаимодействии серы или селена с металлами и неметаллами в запаянных ампулах получают наиболее точные по составу препараты.

На аналитических весах взвешивают измельченный металл и серу, смешивают их. Затем 10—15 г этой смеси помещают в кварцевую пробирку. Конец ее запаивают и ампулу нагревают, постепенно повышая температуру. После окончания реакции ампулу

надрезают и разламывают, а продукт освобождают от стекла. Иногда проводят повторную гомогенизацию продукта.

При получении сульфидов этим методом необходимо учитывать следующее: 1) возможность взаимодействия исходных или полученных веществ с материалом ампулы; 2) количество выделяющейся теплоты; 3) температуру плавления получающихся веществ.

При образовании некоторых сульфидов и их аналогов (например, щелочных и щелочноземельных металлов, магния, цинка) выделяется много теплоты, реакция протекает очень бурно, и ампула, особенно стеклянная, разрушается. Поэтому металл следует брать не в виде тонкого порошка, а в виде стружки, мелких гранул или крупки. Щелочные и щелочноземельные металлы и некоторые другие разрушают стекло и загрязняют продукты реакции соединениями кремния. Поэтому их сульфиды получать таким способом нельзя. Этим методом можно получать сульфиды и селениды меди, серебра, марганца, а также элементов подгруппы железа, хрома, ванадия, титана, галлия. В тех случаях, когда вещество не плавится, обычно после 1—2-часового нагревания при температуре, рекомендованной в прописях, оно будет неоднородно по составу. Рекомендуется ампулу разбить, вещество растереть в ступке, снова поместить в ампулу, запаять ее, а затем нагревать в течение 2—3 ч (если еще раз не нагревать, то процесс должен длиться 10—15 ч).

Этим же методом можно получить и полисульфиды щелочных металлов, большинство из которых плавится в пределах 250—300 °С. В этом случае в заранее приготовленной ампуле взвешивают 3—4 г сульфида. Затем ампулу закрывают, рассчитывают массу серы, необходимую для получения соответствующего полисульфида (три-, тетра-, пентасульфида), отвешивают серу и пересылают ее в ампулу. Ампулу запаивают и нагревают несколько выше температуры плавления полисульфида до получения гомогенного расплава. Поскольку большинство полисульфидов во влажном воздухе постепенно разлагается, их сохраняют в запаянной ампуле.

## **§ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРОВОДОРОДА И ЕГО АНАЛОГОВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ**

Взаимодействие сероводорода и его аналогов с водными растворами солей — один из самых распространенных методов получения сульфидов, селенидов и теллуридов (особенно кристаллогидратов) щелочных и щелочноземельных металлов. Элементы, дающие нерастворимые сульфиды, часто образуют аморфные, а иногда легкоокисляющиеся вещества.

В эксперименте применяют ядовитые газы ( $H_2S$ ,  $H_2Se$ ), поэтому *работу нужно проводить только под хорошей тягой и в присутствии преподавателя*. Серо-, селеноводород можно получать

при гидролизе солей  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  (методика получения описана во II части) или действием соляной кислоты на соответствующие соли щелочных металлов.

Работу проводят в установке, изображенной на рисунке 17. В колбу 1 помещают соединения алюминия ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Se}_3$ ). В промывалку 2 наливают воду, в колбу 3 — разбавленный раствор соли, например  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  и т. д. Сначала из системы вытесняют воздух водородом, азотом или азотоводородной смесью, полученной термическим разложением аммиака. Затем, продолжая пропускать газ, в колбу 1 по каплям приливают воду. Реакция гидролиза идет очень бурно, особенно в случае  $\text{Al}_2\text{S}_3$  и  $\text{Al}_2\text{Se}_3$ . Сероводород можно получать, приливая к сульфиду натрия, помещенному в колбу 1, хлороводородную кислоту (1:1). После получения осадка сульфида его отфильтровывают под вакуумом. Нужно следить, чтобы осадок не соприкасался с воздухом, так как во многих случаях происходит окисление или изменение его состава (например, сульфид никеля при промывании водой постепенно превращается в основную соль  $\text{Ni}(\text{OH})\text{S}$  и т. д.). Поэтому осадок промывают водой, насыщенной азотом. Для этого через воду пропускают азот, нагревают ее до кипения и охлаждают, продолжая пропускать через нее слабый ток азота. Осадок промывают несколько раз, так как анионы кислот удерживаются прочно. Под конец, когда на фильтре останется небольшое количество воды, к ней прибавляют этанол. Осадок промывают спиртом, эфиром и высушивают при 30—40 °С.

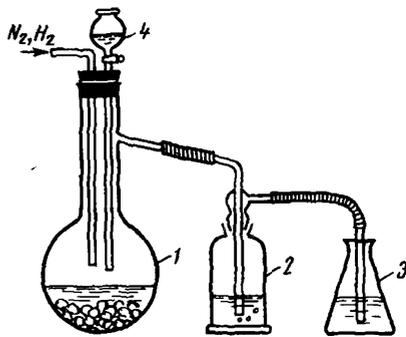


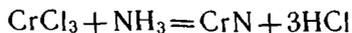
Рис. 17. Получение сульфидов, селенидов в водных растворах:

1 — колба с  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Se}_3$ ; 2 — промывалка с водой; 3 — колба с раствором соли; 4 — капельная воронка с водой.

Операцию осаждения и фильтрования в индифферентной атмосфере лучше совместить (рис. 18). Получают сероводород или его аналоги в колбе 1, газы промывают водой в склянке 2, сульфид осаждают в колбе 3. Для фильтрования используют воронку с пористой стеклянной пластинкой 5. Для этого, продолжая пропускать азот или водород, колбу 3 наклоняют, и осадок поступает по шлангу на фильтр 5. Затем его в токе индифферентного газа промывают водой, насыщенной азотом или водородом, а под конец спиртом и эфиром, используя воронку 6. Можно также воспользоваться сульфидом железа (II), который помещают в колбу 1. Кислоту приливают из капельной воронки 4. Сульфиды и их аналоги даже после многодневного промывания содержат примеси исходных солей. Для получения веществ в более чистом состоянии их помещают в стеклянную трубку и прокали-

### § 3. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДОВ С АММИАКОМ

При получении нитридов можно использовать реакцию хлоридов с аммиаком в тех случаях, когда оксиды металлов устойчивы и водородом не восстанавливаются. При прокаливании хлорида в токе аммиака вначале восстановление идет до металла. Затем металл соединяется с азотом, образующимся при термической диссоциации аммиака, суммарно это выглядит так:



Лодочку с хлоридом помещают в фарфоровую или кварцевую трубку, воздух вытесняют аммиаком и хлорид нагревают в токе аммиака (рис. 2). Рекомендуется температуру повышать постепенно, так как некоторые хлориды легко испаряются. Продукт охлаждают в токе аммиака, который должен быть осушен пропуском газа через концентрированный раствор щелочи.

## Глава IX ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОВ

### § 1. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ С УГЛЕМ

Для синтеза карбидов используют чистые вещества, так как все примеси из исходных веществ переходят в карбиды. Наиболее пригодны металлы, полученные восстановлением оксидов водородом. Скорость реакции определяется главным образом степенью измельчения исходных веществ, так как взаимодействие идет за счет взаимной диффузии веществ, главным образом углерода. Металлы и неметаллы должны быть в виде тонких порошков. Хрупкие металлы можно измельчить в ступке из закаленной стали. Мягкие или вязкие металлы, не измельченные в ступке (литий, кальций и т. д.), следует нарезать мелкими кусочками (не более 1—0,5 мм). Чтобы предупредить окисление металлов, эту операцию следует проводить в бензоле, керосине и т. д. или в инертной сухой атмосфере в специальном боксе. Инертным газом может быть азот, аргон, оксид углерода (IV).

Уголь и металл отвешивают на аналитических весах в соответствии с формулой получаемого карбида, 4—5 г смеси тщательно перемешивают и прессуют в таблетки под давлением не менее  $15 \cdot 10^7$  Па. Спрессованную смесь помещают в фарфоровую или кварцевую трубку и прокаливают в атмосфере аргона, азота или в вакууме. Газ необходимо тщательно очистить от следов кислорода. Лучше всего для этой цели его пропустить через раскаленную трубку, наполненную магниевыми, кальциевыми или железными стружками. Синтез проводят в установке, схема

которой показана на рисунке 1. Лодочку со спрессованными таблетками помещают в трубку. Время прокаливания зависит от степени измельчения металла, его природы и температуры. Если используют металл в виде тончайшего порошка, реакция при соответствующей температуре заканчивается за 2—3 ч. Для гомогенизации продукт следует (после охлаждения в токе инертного газа) измельчить в ступке, немного смочить спиртом или глицерином, спрессовать и снова прокалить. При отсутствии пресса исходную смесь можно прокалить, утрамбовав ее в фарфоровой или кварцевой лодочке. В этом случае процесс образования карбидов замедляется вследствие ухудшения контакта между частичками исходных веществ.

Проводить реакции можно также в электрической дуге. Шихту помещают в графитовый тигель (рис. 20). К тиглю и к электроду подводят электрический ток напряжением 40—60 В и силой 15—20 А. Для создания контакта верхнюю часть электрода и внешнюю поверхность тигля покрывают медью электролитическим способом, а затем обвивают медной лентой или проволокой, к которой и подводят электрический ток. Электрод опускают до соприкосновения с дном тигля, а затем несколько поднимают. В этом случае создается электрическая дуга. Через 3—5 мин ток выключают и после охлаждения вынимают из тигля готовый продукт, который получается в сплавленном виде.

Вместо тигля удобно использовать приспособление, изготовленное из двух кусков древесного угля или двух кирпичей. Угли обстругивают ножом в виде двух кирпичей и делают небольшие канавки для графитовых электродов. Канавки нижнего бруска засыпают тонким слоем оксида магния (или кварцевого песка) и помещают в них электроды. Электроды сверху засыпают тонким слоем оксида магния и закрывают сверху бруском угля (рис. 21). В центре углей делают небольшое углубление, в которое перед сборкой помещают несколько граммов металла в виде порошка или стружки, смешанных с порошком древесного угля. При работе графитовые электроды сближают почти до со-

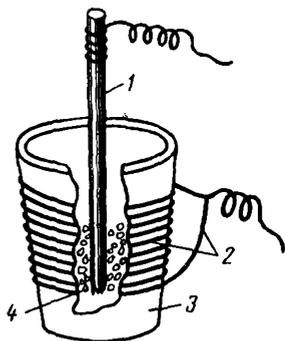


Рис. 20. Получение карбидов в графитовом тигле:

1 — графитовый электрод; 2 — подвод электрического тока к тиглю; 3 — графитовый тигель; 4 — шихта.

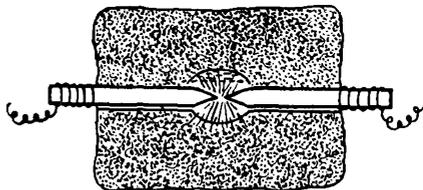


Рис. 21. Получение карбидов в электрической дуге с использованием древесных углей или глиняных кирпичей.

прикосновения и, как только между ними возникнет электрическая дуга, их немного раздвигают. Через 3—5 мин ток выключают, а через 5—10 мин снимают верхний брусок древесного угля. Карбиды получаются в сплавленном виде.

В качестве исходных продуктов при работе в электрической дуге можно брать и оксиды. Вначале они восстанавливаются углеродом, а затем полученные металлы дают карбиды (карбиды, получаемые этим методом, часто имеют пониженное содержание углерода по сравнению с теоретическим).

## **§ 2. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МЕТАНА С МЕТАЛЛАМИ И ИХ ОКСИДАМИ**

Метан термически не стоек, поэтому при высоких температурах он является сильнейшим восстановителем. В то же время выделяющийся углерод очень активен и легко соединяется с различными металлами и неметаллами. Разложение метана ускоряется на поверхности раздела фаз, в частности на металлах, которые катализируют реакцию разложения. Реакцию проводят в фарфоровых, кварцевых или графитовых трубках (кварц при высоких температурах постепенно разрушается). Навеску металла или оксида помещают тонким слоем в фарфоровой или кварцевой лодочке в трубку и после вытеснения воздуха метаном или природным газом прокалывают в слабом токе газа (рис. 1). Время прокаливания определяется степенью измельчения металла. Порошкообразные металлы насыщаются углеродом за 1—2 ч. Если же металл взят в виде кусочков, то времени на реакцию затрачивается больше, так как процесс носит диффузионный характер.

Процесс получения карбидов из оксидов ступенчатый: сначала оксид восстанавливается водородом до металла, который затем насыщается углеродом. Поскольку металлы образуются в мелкодисперсном состоянии, насыщение углеродом происходит быстро — в течение 1—2 ч. Дальнейшее прокаливание полученного карбида в токе метана может привести к загрязнению его углем, который образуется в результате термического разложения метана и осаждается на поверхности карбида. В чистом состоянии получить карбиды этим методом трудно.

## **§ 3. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МЕТАНА С ХЛОРИДАМИ И ДРУГИМИ МЕТОДАМИ**

Хлорид металла помещают в трубку в фарфоровой или кварцевой лодочке, воздух из трубки вытесняют метаном и затем трубку нагревают в электрической печи (рис. 1). Поскольку большинство хлоридов легко возгоняется, нагревание следует начинать с низкой температуры и постепенно повышать. Об окончании реакции узнают по прекращению выделения хлороводорода из газоотводной трубки. Дальнейшее прокаливание может привести к отложению угля на поверхности карбида.

Существуют и другие методы получения карбидов: взаимодействие ацетилена с водными растворами солей, насыщение металлов углеродом с последующим растворением некарбидной фазы в кислоте и т. д.

## Глава X

### ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ВЕЩЕСТВ

#### § 1. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ

Оксиды получают из карбонатов, нитратов, гидроксидов и некоторых других веществ.

В тех случаях, когда разложение носит необратимый характер, получение веществ сводится к простому нагреванию исходных веществ до указанной температуры. Некоторые осложнения, которые необходимо учитывать, возникают при проведении обратимых реакций, например при разложении карбонатов и гидроксидов щелочноземельных металлов и лития. В этих случаях разлагаемое вещество находится в равновесии с газообразным веществом, выделяющимся при реакции, например:



При определенной температуре создается такая концентрация газовой фазы, при которой процесс разложения может приостановиться. Например, при температуре 600, 800 и 897 °С давление оксида углерода над карбонатом кальция соответственно равно 0,239; 1 и 10 кПа. Следовательно, если разложение карбоната кальция вести в атмосфере оксида углерода (IV), то реакция пройдет только при температуре выше 897 °С. На воздухе при температуре 600 °С карбонат кальция также должен хорошо разлагаться, так как возникающее давление оксида углерода (IV) больше его парциального давления в атмосфере. Однако если разложению подвергается спрессованное в кусок вещество, то внутри него, в мельчайших пустотах, может возникнуть большая концентрация оксида углерода (IV), и тогда процесс разложения должен прекратиться. В действительности он будет протекать вследствие постепенного удаления оксида углерода (IV) из кусков карбоната и диффузии в них кислорода и азота. Скорость разложения карбоната определяется этими диффузионными процессами. Поэтому если при разложении давление выделяющегося газа меньше атмосферного, то мелкие куски вещества будут разлагаться быстрее крупных. Однако если их раздробить до пылевидного состояния и насыпать толстым слоем, то разложение будет сильно замедлено.

Навеску вещества в виде крупки помещают в тигель, который нагревают до необходимой температуры на газовой горелке или в электрической печи. Обычная газовая горелка может нагреть небольшой тигель с 3—5 г вещества примерно до 600 °С. Стеклодувная горелка (метан с воздухом) в этих же условиях создает температуру 1100—1200 °С. На кислородном дутье температура повышается до 1500—1800 °С. Увеличение размеров тигля и количества вещества будет соответственно снижать температуру. При нагревании на газовой горелке может произойти частичное восстановление получаемого оксида, например оксида свинца до металла и т. д. Поэтому лучше использовать электрические печи, в которых легко поддерживать соответствующую температуру. Для измерения ее термпару помещают в непосредственной близости от нагреваемого тигля. Для определения температуры веществ, находящихся в тиглях и нагреваемых газовой горелкой, термпару опускают непосредственно в вещество. Нерасплавленные вещества обычно не действуют на материал термпары.

При нагревании твердых веществ материал тигля почти не загрязняет получаемое вещество. Если же вещество плавится (оксид бора, оксид свинца (II) и т. д.), то оно может загрязняться материалом тигля. Более химически стойкими являются алундовые тигли из оксида алюминия и циркониевые из оксида циркония (IV).

Разложением веществ в тиглях можно получать следующие оксиды:  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  и оксиды элементов подгруппы скандия и подгруппы галлия. Полученные оксиды в большинстве случаев на воздухе устойчивы. Некоторые из них могут присоединять оксид углерода (IV), поэтому их нужно быстро перенести в хорошо закрывающуюся склянку или в ампулу для запаивания. Такие оксиды, как  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ , при снижении температуры могут частично присоединять кислород. Их следует охладить по возможности быстрее (вынуть тигель из печи) и тонкий верхний слой отбросить.

## § 2. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРЕ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ ГАЗОВ

Для уменьшения концентрации газа, находящегося в равновесии с разлагаемым веществом, процесс ведут в атмосфере индифферентных газов, например в атмосфере азота, водорода (если получаемые вещества с водородом не взаимодействуют).

Разложение проводят в трубчатых печах (рис. 1), когда температура разложения выше 500 °С. Ниже этой температуры разложение можно вести в стеклянных трубках (рис. 2). Вещество

помещают в трубку, нагревают до необходимой температуры и пропускают индифферентный газ, который уносит из реакционного пространства газ, образующийся при разложении вещества. Об окончании реакции судят по исчезновению соответствующего газа (из отходящих газов), например оксида углерода (IV) или кислорода. Для получения некоторых веществ этот метод является в обычных лабораторных условиях единственным. Например, разложение карбоната бария протекает при температуре 1400—1500 °С. В токе азота или водорода разложение его удается провести при 1200 °С.

## Глава XI

### ОБЕЗВОЖИВАНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

#### § 1. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ГАЛОГЕНИДОВ

Получение из кристаллогидратов безводных галогенидов, не содержащих оксидов, основных солей и оксигалогенидов, является трудоемкой операцией. Объясняется это тем, что отщепляющиеся пары воды могут взаимодействовать с уже частично обезвоженной солью, например:



Особенно легко эта реакция протекает при нагревании соли выше температуры ее растворения в кристаллизационной воде. Даже простое нагревание хлоридов до их плавления, например с целью удаления включений маточного раствора, возможно только в случае галогенидов наиболее активных щелочных металлов. Соли лития также подвергаются некоторому разложению. Например, при выпаривании в вакууме иодида лития получается продукт, содержащий 0,08% гидроксида лития. В тех же условиях незначительному гидролитическому расщеплению подвергается даже бромид калия.

Кристаллогидрат сначала растирают, рассыпают тонким слоем в плоской стеклянной или фарфоровой чашке и высушивают в эксикаторе над серной кислотой или над оксидом фосфора (V). При этом полностью удаляется поверхностно удерживаемая вода у галогенидов щелочных металлов и у галогенидов, не образующих кристаллогидратов, например галогенидов свинца, таллия, серебра, ртути и т. д.

Для дальнейшего обезвоживания других галогенидов (например, цинка, магния, кальция, меди и т. д.) их помещают тонким слоем в среднее колено стеклянной трубки (рис. 2, 3), через которую при нагревании пропускают слабый ток сухого галогена, галогеноводорода или галогена с азотом или азотоводородной смесью. При этом необходимо следить за изменением температу-

ры, которую при навесках 2—3 г вещества можно повышать на 40—50 °С в течение 1 ч. Процесс протекает 2—3 ч. Если же берут большие навески, то время обезвоживания увеличивается. Продукт охлаждают в слабом токе газа, применявшегося для удаления влаги, а затем прогревают в течение 5—10 мин в токе сухого азота или оксида углерода (IV). При этом адсорбированный галоген или галогеноводород уносится током газа.

Большинство безводных галогенидов гигроскопично, поэтому их рекомендуется для хранения запаковать в той же трубке, в которой проводили обезвоживание, или перенести в токе сухого газа (азот, оксид углерода (IV)) в пробирку для запаивания.

## § 2. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СОЛЕЙ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ

Термически стойкие соли кислородных кислот, в первую очередь солей щелочных и щелочноземельных металлов, можно обезвоживать непосредственным нагреванием. Соли тяжелых металлов при этом частично разлагаются и загрязняются основными солями.

Для обезвоживания следует применять следующие методы:

1. Нагревание или выдерживание мелкозернистой соли, например сульфата железа с концентрированной серной кислотой. Если при обезвоживании солей без нагревания они получают в мелкодисперсном виде, то при нагревании в кислотах соли можно получить в виде небольших кристалликов.

2. Длительное хранение соли в безводном органическом растворителе, например ацетоне. Для высушивания растворителя применяют кальций, оксид фосфора (V) и т. д.

При обезвоживании солей по первому методу мелкозернистый сульфат помещают в коническую колбу и заливают 30—40-кратным количеством концентрированной серной кислоты и выдерживают смесь в течение нескольких суток. Рекомендуется ее время от времени взбалтывать. Нагревание до температуры 80—100 °С сильно ускоряет процесс. После обезвоживания соль отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр, отсасывают серную кислоту, промывают безводным спиртом и эфиром, а затем выдерживают 2—3 ч в вакууме-эксикаторе.

Для обезвоживания кристаллогидратов по второму методу в стеклянный стакан помещают мелкозернистую соль и заливают ее ацетоном. В ацетон погружают небольшой стаканчик с осушителем (металлический кальций или амальгамированный алюминий в виде крупинок, мелкой стружки или тонкой проволоки). При этом кристаллизационная вода отщепляется и диффундирует в жидкость. Дегидратация длится в течение нескольких дней. После обезвоживания вещество отфильтровывают в отсутствие влаги воздуха в соответствующих приборах или в специальном боксе.

# ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

### § 1. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕТАЛЛОВ, ОКСИДОВ И КАРБОНАТОВ С КИСЛОТАМИ

Взаимодействие кислот с металлами, оксидами, карбонатами — наиболее распространенный способ получения солей. При проведении этой работы могут быть некоторые осложнения. Например, если кислота взята слишком концентрированная, то уже после окончания реакции из раствора начинают выпадать кристаллы соли. В этом случае раствор нужно немного разбавить водой и провести кристаллизацию. Если кислота слишком разбавлена, то полученный раствор следует выпарить до начала кристаллизации.

Практически кислоты берут на 3—5% меньше рассчитанного количества, чтобы небольшая часть исходного вещества осталась нерастворимой. Отвешенное на теххимических весах вещество помещают в колбу, куда приливают кислоту. Если реакция протекает бурно, то кислоту добавляют к веществу небольшими порциями. Если же реакция протекает медленно, то ее проводят при нагревании веществ или слабом кипячении.

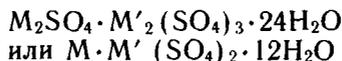
После окончания реакции раствор некоторое время кипятят, чтобы остатки кислоты вступили во взаимодействие. При этом происходит некоторая очистка раствора за счет контактного восстановления более электроположительных металлов или за счет осаднения возможных примесей в виде карбонатов или гидроксидов и т. д. Затем горячий раствор фильтруют и фильтрат кристаллизуют.

### § 2. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ОБМЕННЫМИ РЕАКЦИЯМИ

Этот метод особенно эффективен, когда получаемое вещество нерастворимо или плохо растворимо. На технических весах отвешивают в соответствии с расчетом по уравнению реакции вещества с учетом количества получаемого продукта. Исходные вещества растворяют в минимальном количестве воды, растворы, если нужно, профильтровывают, а затем сливают. Выпавший осадок промывают способом декантации, затем отфильтровывают, промывают на фильтре водой и высушивают. Если же получаемое вещество остается в растворе, то его сливают с осадка на фильтр и вещество кристаллизуют из фильтрата.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

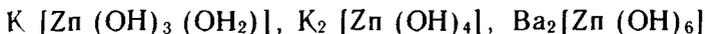
Двойные соли получают сливанием насыщенных при нагревании растворов солей одновалентных металлов с солями двух- или трехвалентных металлов с одинаковыми анионами. Из этой группы веществ особенно распространены квасцы. Квасцы образуются при определенном соотношении радиусов атомов одновалентных и трехвалентных металлов. В состав квасцов входят ионы калия, аммония, рубидия, цезия, таллия, а из трехвалентных — ионы алюминия, хрома, многие металлы третьей группы, родий. Они имеют общую формулу



Гидроксо соли получают действием растворов щелочей на амфотерные гидроксиды или оксиды, например:



В зависимости от концентрации щелочи и температуры число гидроксо групп, соединенных с центральным атомом, может меняться, и надо полагать, что в растворах одновременно существуют в равновесии различные формы гидроксо солей. Например; для цинка выделены



Гидроксо соли переходных металлов, например  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , могут существовать только в присутствии большого количества щелочи. После выделения этих солей из раствора промывать их можно также только растворами щелочей. Добавление солей щелочноземельных металлов к растворам гидроксо солей обычно их стабилизирует, и происходит выпадение гидроксо солей щелочноземельных металлов.

Ацидосо соединения получают при определенной концентрации ионов кислотных остатков в растворе и при определенных значениях pH. Когда лигандами являются галогены, то образуются сравнительно непрочные комплексные ионы. Например, при прибавлении концентрированной соляной кислоты к солям двух- и трехвалентных металлов образуются ионы  $[CoCl_3]^-$ ,  $[CoCl_4]^{2-}$ ,  $[AlCl_4]^-$  и т. д. Соответствующие соли вследствие их неустойчивости не всегда можно выделить. С уменьшением радиуса лиганда прочность связи с центральным атомом повышается. Поэтому с фтором алюминий, цинк, магний, железо и т. д. дают довольно прочные соли  $Na_3AlF_6$ ,  $KMgF_3$ . С ионом хлора уже образуются неустойчивые соли, большинство из которых в растворе почти полностью распадается (например,  $KMgCl_3$ ). Они по существующей классификации относятся к двойным солям. Прочность связи также повышается и при уменьшении радиуса центрального иона. Поэтому ионы алюминия, магния

хорошо дают подобные соли. При разбавлении растворов нестойких соединений процесс диссоциации этих соединений усиливается. Например, иодид свинца растворяется в растворе иодида калия с образованием  $KPbI_3$ , а при разбавлении диссоциация усиливается и иодид свинца выпадает в осадок.

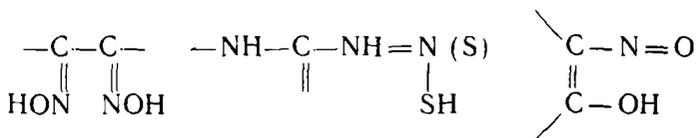
При рассмотрении прочности ацидокислот и их солей приходится учитывать много факторов: заряд центрального атома и его радиус, свойства лигандов, их радиусы, способность к поляризации, физические и химические свойства ионов внешней сферы. Например, ионы трех- и четырехвалентных металлов, особенно платиновых металлов, дают прочные комплексы. Ион  $NO_3^-$  дает малопрочные, ионы  $NCS^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  дают, как правило, прочные комплексы.

Получение ацидокомплексов в принципе несложно и сводится к взаимодействию соли одного металла с солью или кислотой другого, взятых в определенных соотношениях.

Аммиакаты и аминаты получают при взаимодействии аммиака или какого-либо органического амина с солью, а иногда с гидроксидом соответствующего металла. Типичные комплексобразователи, как правило, образуют многообразные соединения в зависимости от количества внедренных групп аммиака или амина. Например, кобальт даст соединения  $[Co(NH_3)_6]X_3$ ,  $[Co(NH_3)_5X]X_2$ ,  $[Co(NH_3)_4X_2]X$ ,  $[Co(NH_3)_3X_3]$ ,  $M[Co(NH_3)_2X_4]$  и т. д. В большинстве случаев известные трудности представляет получение первого и последнего членов подобного ряда. Гексаммиакаты образуются только при длительном воздействии концентрированного аммиака на пентаммиакаты, иногда даже под давлением. Одно-, двухзамещенные аммиакаты получают при небольшой концентрации аммиака или амина или при действии солей этих веществ на соль металла.

Внутрикомплексные соединения — это вещества, в которых лиганд соединен с центральным атомом двумя связями. Это обширный класс, включающий широко применяемые вещества в аналитической химии, при защите металлов от коррозии и т. д.

В качестве лигандов выступают вещества, содержащие определенные функциональные группы, обычно расположенные в молекуле рядом. Многие из лигандов обладают избирательным действием по отношению к определенным ионам или группе ионов. Например, на никель, висмут и кобальт специфическими группировками в органических веществах являются:



Наиболее известными реагентами являются оксихинолин, диметилглиоксим,  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол, купферрон и т. д. Внутрикомплексные соединения образуются при простом сливании

растворов реактива и соответствующей соли металла. Образование внутрикомплексных солей происходит при определенном значении рН. Условия их образования описаны в курсах аналитической химии, справочниках и журнальных статьях.

Большой класс хорошо растворимых внутрикомплексных солей дают различные комплексоны, например трилон Б и т. д. Связь металла с лигандом осуществляется через атом азота и карбоксильную группу. Ввиду хорошей растворимости получаемых соединений их выделение из раствора иногда представляет определенные трудности, и во многих случаях состав соединений описывается как предположительный.

Для осаждения комплексных соединений часто применяют спирты — этиловый и пропиловый. Растворимость неорганических соединений, в том числе и комплексных, в системе вода — пропиловый спирт меньше. Поэтому для осаждения и промывки осадков следует отдать предпочтение пропиловому спирту.

Существуют и другие классы комплексных соединений: гетерополикислоты и их соли, многоядерные вещества, сверхкомплексные соединения и т. д. Методы их получения в каждом конкретном случае специфичны.

## Г л а в а XIV

### МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

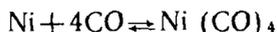
Для технических и научных целей в настоящее время необходимы особо чистые вещества, которые применяют в промышленности полупроводников и атомной промышленности, производстве люминофоров, некоторых жаропрочных и механически прочных материалов, производстве материалов для квантовой энергетики (лазеры) и т. д. Достаточно указать, что в важнейшем полупроводниковом материале германии примеси меди и никеля не должны превышать  $10^{-7}\%$ . Это составляет один атом примеси на миллиард атомов германия или 1 мг на 1 т. С повышением чистоты физические и химические свойства веществ сильно меняются. Например, прочность на разрыв лучших сортов стали составляет  $180 \text{ кг/мм}^2$ . Прочность железных «усов» (тонких монокристаллических нитей из чистого железа) составляет  $1200 \text{ кг/мм}^2$ . До 1942 г. считали, что уран имеет температуру плавления, равную  $1850^\circ\text{C}$ . После получения этого металла в чистом состоянии оказалось, что температура его плавления равна  $1130^\circ\text{C}$ . Эти примеры показывают практическое значение очистки веществ. Необходимо отметить, что глубокой очистке подвергают уже довольно чистые вещества.

В будущем следует ожидать, что методы глубокой очистки будут приобретать все большее значение. Несомненно будут применяться методы очистки веществ в глубоком вакууме, например в космическом пространстве, в состоянии невесомости, во взвешен-

ном состоянии, без контакта с материалом реактора и т. д. Предварительные опыты, проведенные в космосе, дали хорошие результаты. Существует несколько методов очистки веществ.

## § 1. ТРАНСПОРТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Транспортными называются обратимые гетерогенные реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения газообразных промежуточных соединений. Сущность метода очистки ясна из следующего конкретного примера. В ампулу (рис. 22) помещают очищаемое вещество А, например никель, в ампуле имеется определенная концентрация газа-переносчика (галоген, кислород, пары воды и т. д.), в данном случае оксид углерода (II). Газ-переносчик при нагревании реагирует с очищаемым веществом с образованием летучего вещества, и за счет диффузии это вещество переносится в другой конец ампулы, где имеется другая температура. Там происходит разложение диффундирующего вещества. В приведенном примере при 50—80 °С ( $t_1$ ) оксид углерода (II) вступает в реакцию с никелем с образованием карбонила Ni(CO)<sub>4</sub>:



В другом конце ампулы, имеющем температуру 180—200 °С ( $t_2$ ), тетракарбонил никеля разлагается. При этом выделяется очищенный никель, т. е. равновесие сдвигается в обратную сторону. Можно определить направление переноса вещества по знаку энтальпии реакции, т. е. на основании теплового эффекта. Если реакция образования газообразного вещества экзотермичная, а реакция разложения — эндотермичная, то вещество переносится в более горячую зону, которую называют зоной разложения. В противоположном случае вещество переносится в более холодную зону, где оно и разлагается. Например, при высоких температурах может протекать реакция:



Хлорид алюминия (I) диффундирует в холодную часть реактора и там разлагается:



Этим методом получен наиболее чистый алюминий. За счет подобной реакции диспропорционирования происходит перенос углерода из более горячей зоны в более холодную

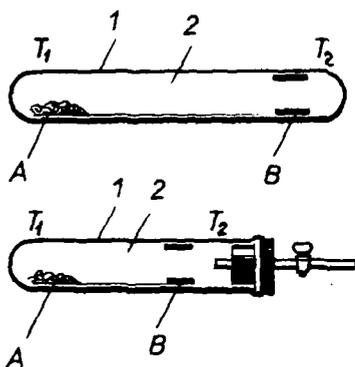
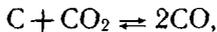


Рис. 22. Очистка веществ транспортными реакциями:

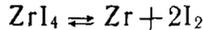
1 — ампула; 2 — газ-переносчик; А — очищаемое вещество; В — очищенное вещество.



так как при снижении температуры равновесие смещается в левую сторону.

Скорость переноса вещества зависит от многих факторов, важнейшие из них: термодинамика процесса, коэффициент диффузии газовой фазы, форма сосуда, расстояние между горячей и холодной зонами, давление в реакторе. Необходимо также учитывать химические свойства примесей в очищаемом веществе — они не должны реагировать с газом-носителем.

В настоящее время разработана количественная теория транспортных реакций и выведены уравнения, позволяющие почти количественно предсказать особенности транспорта конкретных веществ. Некоторые металлы, например цирконий, получают в чистом состоянии только этим методом. В холодной зоне загрязненный цирконий с парами иода дает летучий иодид циркония, который затем разлагается на раскаленной вольфрамовой нити



В промышленности этим методом получают стержни циркония длиной в несколько метров и диаметром в несколько сантиметров.

Существует несколько методов проведения транспортных реакций, отличающихся способом переноса веществ из одной зоны в другую.

За счет молекулярной диффузии реакции проводят в запаянных ампулах (рис. 22). В зависимости от температуры горячей зоны материалом является стекло (500—550 °С), тугоплавкое стекло (600—700 °С), кварц (1200—1300 °С). Длина ампул 15—20 см, диаметр 1—1,5 см. В пробирку около 30—35 см длиной помещают очищаемое вещество (1 г). Пробирку заполняют газом (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) или помещают в ней на некотором расстоянии от очищаемого вещества около 0,1—0,2 г иода, серы, 1—2 капли брома и т. д. (в зависимости от рекомендации в описании). Ампулу закрывают пробкой с газоотводной трубкой, подключают к вакуумному насосу и отпаивают конец. Во многих случаях

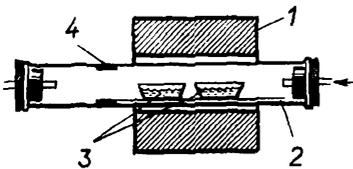


Рис. 23. Очистка веществ путем транспорта в токе газа:

1 — электропечь; 2 — трубка кварцевая, из тугоплавкого стекла или фарфоровая; 3 — очищаемое вещество; 4 — очищенное вещество.

можно использовать водоструйный насос. Затем один из концов ампулы помещают в электропечь. Например, в описанном примере очистки никеля. Другой конец должен немного выходить из печи и иметь температуру 50—80 °С. Иногда для соблюдения необходимого температурного режима нужно применять две электропечи. В упрощенном варианте данную реакцию можно проводить в пробирке, которая закрыта пробкой

(рис. 22). В начале нагревания кран открывают, чтобы выпустить некоторое количество расширяющегося газа.

Транспорт очищаемого вещества можно осуществлять в токе газа (рис. 23). В лодочки помещают очищаемое вещество, например кремний, и пропускают над ним газ-носитель, в данном случае тетрагидрид кремния. Очищаемое вещество нагревают и пропускают медленный ток газа.

## § 2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВА

При медленном затвердевании вещества из расплава выделяются более чистые кристаллы, а примеси остаются в расплаве. Данное явление известно с глубокой древности и применялось на практике, например для вымораживания пресной воды из морской. Существует несколько вариантов этого способа глубокой очистки чистых веществ, например метод зонной плавки (рис. 24). Вещество в твердом виде помещают в лодочку, а ее помещают в кварцевую или стеклянную трубку, воздух вытесняют газом, он не должен взаимодействовать с очищаемым веществом. Лодочку нагревает электропечь, которую в течение 1,5—2 ч передвигают вдоль трубки. Тогда расплавленная зона медленно перемещается через твердое вещество (со скоростью 1—2 мм/мин). При этом большая часть примесей оказывается в расплаве. После окончания очистки последние затвердевшие порции вещества отбрасывают, так как примеси остаются в них. Для повышения степени очистки зонную плавку повторяют много раз. Этим методом в лаборатории можно очищать легкоплавкие металлы (например, олово, свинец, сурьму, висмут, кадмий и т. д.). Во многих случаях вещества получают в виде одного или нескольких кристаллов.

Очистить вещество и получить его в виде монокристалла можно методом направленной кристаллизации. Для этого вещество плавят в пробирке, имеющей суженную часть (рис. 25). Среднюю и верхнюю часть ее обматывают асбестом для теплоизоляции. В пробирку помещают вещество в виде палочки или кусочков, его плавят и некоторое время выдерживают в расплавленном состоянии, чтобы оксиды всплыли на поверхность. Затвердевание

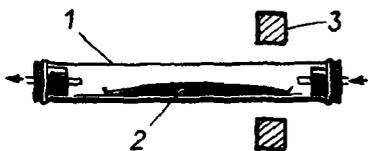
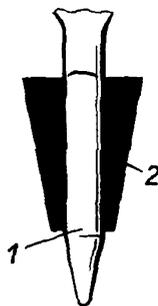


Рис. 24. Зонная плавка:

1 — трубка из кварца или тугоплавкого стекла; 2 — лодочка с очищаемым веществом; 3 — электропечь.

Рис. 25. Направленная кристаллизация:

1 — очищаемое вещество; 2 — тепловая изоляция.



постепенно распространяется на все вещество и заканчивается образованием монокристалла. Часть примесей переходит в верхнюю часть. Затем для отделения застывшего вещества пробирку разбивают. Для этого ее можно нагреть до 150—200 °С и опустить в холодную воду. Этот метод особенно пригоден для приготовления монокристаллов легкоплавких металлов (сурьмы, висмута, свинца, олова и т. д.).

Этим методом можно очищать вещества, находящиеся при комнатной температуре в жидком состоянии, например многие хлориды ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$  и др.) и другие соединения. Жидкость наливают в пробирку и ее постепенно вдвигают в сосуд Дьюара с жидким азотом или другой охлаждающей жидкостью. По мере затвердевания примеси переходят в верхнюю часть пробирки.

Зонная плавка может применяться также и для очистки солей, которые не разлагаются при плавлении. За ходом очистки можно следить, используя различные физические методы (электропроводность, твердость и т. д.), а также проводить анализ состава конца слитка и загрязненного. Например, кристаллогидраты сульфата натрия, хлоридов кобальта и никеля легко плавятся (растворяются в кристаллизационной воде). Примеси солей железа оттесняются к концу слитка.

За эффективностью очистки веществ можно проследить, взяв по 0,5—1 г застывшей соли в начале слитка и в его конце, растворить ее в воде и провести качественный сравнительный анализ на железо. Можно проделать и количественный анализ. Для количественной характеристики эффективности очистки применяют разные расчетные методы.

Коэффициент обогащения ( $K_{об}$ ) — отношение концентрации удаляемого вещества до зонной перекристаллизации в конце слитка ( $c_0$ ) и концентрации этого вещества после очистки ( $c_k$ ), т. е.  $K_{об} = c_k : c_0$ .  $K_{об}$  при эффективной очистке меньше единицы.  $K_1$  — коэффициент, который показывает отношение концентрации вещества в начале слитка ( $c_n$ ) к концентрации его в конце слитка ( $c_k$ ), т. е.  $K_1 = c_n : c_k$ .  $K_1$  также меньше единицы.  $K_2$  — отношение концентрации примеси в начальной части слитка после зонной перекристаллизации до очистки  $c_n$  и после очистки  $c_k$ , т. е.  $K_2 = c_n : c_k$ . При эффективной очистке  $K_2$  больше единицы.

### § 3. ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ОБРАБОТКОЙ ПОРОШКООБРАЗНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СУЛЬФИДАМИ ИЛИ ГИДРОКСИДАМИ

Равновесные состояния, возникающие при настаивании раствора соли с соответствующим металлом (например, раствора хлорида двухвалентного железа с железом), определяются окислительно-восстановительными потенциалами металла и его ионов. Чтобы установить, от каких примесей можно освободить соль, действуя на нее металлом, пользуются электрохимическим рядом

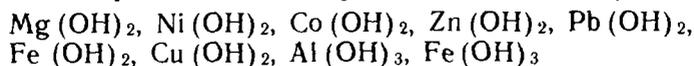
напряжений. Восстанавливающийся металл выделяется на поверхности металла-очистителя и вместе с ним удаляется из раствора фильтрованием. Металл берут в виде порошка, фольги или в виде мелких гранул. Необходимое количество металла определяют характером примесей, их количеством и количеством очищаемой соли. На 100 г очищаемой соли вполне достаточно взять 0,5 г металла. Наиболее эффективна очистка этим методом солей активных металлов (магния, цинка, кадмия, алюминия и др.), так как в этом случае могут быть удалены из раствора ионы многих металлов. Остающееся количество посторонних ионов ориентировочно можно определить, используя уравнение Нернста.

В реальных условиях имеются отклонения от электрохимического ряда напряжений, связанные с пассивированием металлов и с другими причинами. Поэтому в некоторых случаях отдельные члены этого ряда могут менять свое место. Так, алюминий не выделяет металлов из раствора их нитратов, в то время как из растворов хлоридов алюминий осаждает большое число металлов.

Метод очистки солей кипячением с малорастворимым или нерастворимым гидроксидом соответствующего металла заключается в том, что к раствору соли прибавляют некоторое количество взвеси гидроксида и раствор кипятят в течение 5—10 мин. После того как раствор остынет, гидроксид отфильтровывают, а раствор соли оставляют для кристаллизации.

Этот метод очистки основан на следующем. В растворе над осадком гидроксида создается определенное значение pH, что и вызывает осаждение соответствующих ионов. Например, если соли магния содержат соли железа, алюминия и марганца, то под влиянием гидроксида магния они будут осаждаться в виде гидроксидов. Степень очистки определяется произведением растворимости этих гидроксидов.

При равных значениях pH более растворимые гидроксиды будут осаждать менее растворимые. По убывающей растворимости все гидроксиды можно расположить в следующий ряд:



Метод наиболее пригоден для очистки солей магния, никеля и кобальта, так как гидроксиды этих металлов осаждают ионы большинства металлов.

Между растворимостью гидроксидов и значением pH, создаваемым ими, существует зависимость: хорошо растворимые гидроксиды создают более щелочную среду. Поэтому при очистке солей с помощью гидроксидов учитывают оба фактора. Теория очистки солей с помощью гидроксидов значительно сложнее, так как в большинстве случаев осаждаются не гидроксиды, а основные соли.

Гидроксиды необходимо готовить из тех солей, которые подвергаются очистке, или из более чистых и применять их в

свежеприготовленном виде. После осаждения гидроксид следует тщательно промыть на фильтре теплой водой для полного удаления щелочи. Можно использовать для очистки и оксиды металлов, но только в тех случаях, когда они могут переходить, хотя бы частично, в гидратированную форму. Например, для очистки солей цинка и магния применяют не только их гидроксиды, но и оксиды.

Не всегда рекомендуется пользоваться для очистки специально приготовленными гидроксидами. Можно в растворе создать определенную концентрацию ионов водорода, при которой осаждаются примеси. Так, если к раствору соли цинка прибавить некоторое количество гидроксида калия или натрия, а затем прокипятить раствор, то из него при этом выпадут в осадок гидроксиды большинства примесей: железа, алюминия и др. Однако раствор загрязнится ионами натрия или калия, и это нужно учитывать при дальнейшей кристаллизации очищаемой соли. В присутствии аммонийных солей из раствора удаляют ионы только таких металлов, которые не дают с ионом аммония растворимых комплексных соединений.

В отдельных случаях для очистки можно применять и другие вещества, например карбонаты и сульфаты. Так, из нитрата стронция можно удалить ионы бария взвесью сульфата стронция и т. п. Необходимо отметить, что способы гетерогенной очистки веществ еще недостаточно освещены в литературе применительно к отдельным соединениям. Однако, пользуясь химической характеристикой очищаемого вещества и удаляемых примесей, можно составить практическую схему очистки и дать ориентировочную оценку ее эффективности. Для очистки применяют небольшое количество вещества, около 0,1—0,5% от массы очищаемого продукта.

#### § 4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Хроматографический метод, предложенный в 1903 г. М. С. Цветом, основан на различной адсорбции веществ на слое сорбента. При движении раствора смеси двух веществ или смеси газов происходит многократная адсорбция и десорбция веществ, приводящая к тому, что в верхней части адсорбента, находящегося, например, в колонке (рис. 26), остается вещество, которое лучше адсорбируется; в нижней части — вещество, которое адсорбируется хуже. Если и дальше приливать в верхнюю часть колонки раствор смеси двух веществ, то из нее будет вытекать раствор хуже ад-

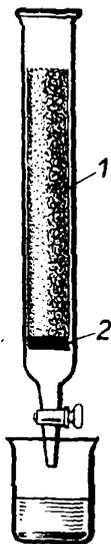


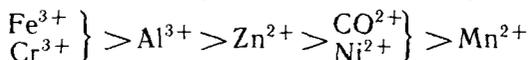
Рис. 26. Хроматографическая колонка:

1 — колонка с сорбентом; 2 — стеклянная вата или перфорированная стеклянная пластинка.

сорбированного вещества. Можно также колонку с адсорбентом промыть раствором какого-либо комплексообразователя, дающего прочные комплексные соединения с одним из адсорбируемых веществ; в этом случае это вещество и будет вымываться из колонки.

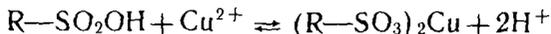
Например, при прохождении раствора соли кобальта или никеля, содержащего соли железа, вначале будут адсорбироваться все катионы. Но если адсорбент промыть раствором щавелевой кислоты, то вымываться будут ионы железа, так как они дают с щавелевой кислотой прочные, хорошо растворимые ионы.

Различные адсорбенты по-разному адсорбируют ионы. Например, на оксиде алюминия по способности адсорбироваться ионы можно расположить в следующий убывающий ряд:



Из приведенного ряда следует, что этим методом нельзя разделить ионы железа и хрома на оксиде алюминия. Но железо и хром будут сравнительно легко отделяться от марганца.

Существует несколько различных методов хроматографии: бумажная, газовая, пленочная и т. д. Для очистки солей наиболее приемлема колоночная хроматография с использованием катионообменных смол, содержащих в своем составе кислотные группы ( $-\text{SO}_2\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$  и т. д.). При соприкосновении с растворами солей ион водорода замещается на катион, например:



Аниониты содержат группы основного характера, например  $-\text{NH}_2$ , дающие в растворе  $-\text{NH}_3\text{OH}$ . Группа  $-\text{OH}$  может обмениваться на анионы.

Количество вещества, поглощенное ионитом, называется емкостью ионита. Она лежит в пределах от 1 до 8 ммоль/г.

Амфотерные иониты содержат и кислотные и основные группы и способны осуществлять как катионный, так и анионный обмен. Для оценки эффективности ионита используют коэффициент разделения. Он представляет собой частное от деления отношений эквивалентных долей двух ионов в ионите и в растворе. Например, концентрация солей меди и цинка в исходном растворе равна 50% и 50%. После разделения в растворе стало 10% меди и 90% цинка, а в ионите 10% цинка и 90% меди. Отсюда

$$K = \frac{90(\text{Cu})}{10(\text{Cu})} \cdot \frac{10(\text{Zn})}{90(\text{Zn})} = \frac{90 \cdot 90}{10 \cdot 10} = \frac{8100}{100} = 81$$

Коэффициент разделения — безразмерная величина и не зависит от выбора единиц концентрации веществ.

**ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ  
В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

**§ 1. КРИТЕРИИ НАПРАВЛЕННОСТИ РЕАКЦИЙ**

В 1854 г. Х. Ю. Томсен, а затем М. Бертло (1867 г.) высказали предположение, что направленность (возможность) протекания процесса определяется тепловым эффектом реакции, т. е. энтальпией ( $\Delta H$ ). Если тепловой эффект  $\Delta H$  отрицателен, то процесс будет проходить.

Однако, как показал опыт, этот критерий оправдывается только при больших значениях  $\Delta H$ , т. е. когда во время реакции выделяется много теплоты, например при металлотермических реакциях. Во многих других случаях этот критерий является неверным. Например, согласно М. Бертло не должно проходить растворение нитрата аммония, так как изменение энтальпии положительно<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H^\circ_{\text{NH}_4^+} + \Delta H^\circ_{\text{NO}_3^-} - \Delta H^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \\ &= 25,95 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

В действительности, как известно, этот процесс хорошо проходит. Новые критерии определения направленности реакций предложили Д. Гиббс и Г. Гельмгольц. Они открыли, что возможность протекания химических реакций можно предсказать, если использовать изобарно-изотермический (свободная энергия Гиббса) или изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца).

Направленность химической реакции определяется только исходным и конечным состоянием реагирующих веществ и не зависит от механизма и скорости протекания реакции.

Более детальное исследование термодинамических критериев, определяющих направленность химических реакций, позволило установить, что тип критерия зависит от условий проведения синтеза (табл. 2).

Таблица 2. Критерии, определяющие направленность химических реакций

Условия синтеза	Критерии направленности
Постоянный объем: адиабатные условия	$\Delta U$ — изменение внутренней энергии
Постоянное давление: адиабатные условия	$\Delta H$ — изменение энтальпии
Температура и давление — постоянные	$\Delta G$ — изменение энергии Гиббса
Температура и объем — постоянные	$\Delta F$ — изменение энергии Гельмгольца
Постоянный объем: изотермические условия	$\Delta S$ — изменение энтропии

<sup>1</sup> В термодинамике положительное значение энтальпии означает поглощение теплоты, отрицательное — выделение теплоты.

Чаще всего синтезы в лабораторных условиях ведут при постоянном давлении и температуре. В этом случае основным критерием является изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала)  $\Delta G$ .

Энергию Гиббса  $\Delta G$  и энергию Гельмгольца  $\Delta F$  можно представить соответственно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Изменение свободной энергии для реакций равно разности сумм свободной энергии продуктов и реагентов.

Таким образом, для химических реакций, протекающих при постоянных значениях давления и температуры, можно установить следующие критерии:  $\Delta G = 0$  — система находится в равновесии;  $\Delta G < 0$  — реакция протекает самопроизвольно;  $\Delta G > 0$  — реакции могут протекать только в обратном направлении.

## § 2. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Для определения возможности самопроизвольного протекания реакции необходимо рассчитывать изменение свободной энергии. Чаще всего вначале рассчитывают изменение свободной энергии, когда продукты и реагенты находятся в стандартном состоянии, т. е. при  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{ K}$ ) и  $101\,325\text{ Па}$ <sup>1</sup>. В этом случае находят изменение стандартной энергии  $\Delta G^\circ$ .

Для реакции  $aA + bB = cC + dD$  величина стандартной (при температуре  $298\text{ K}$ ) энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^\circ$  равна:

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum \Delta G_{\text{кон}}^\circ - \sum \Delta G_{\text{исх}}^\circ = c\Delta G_C^\circ + d\Delta G_D^\circ - a\Delta G_A^\circ - b\Delta G_B^\circ$$

Таким образом, чтобы рассчитать величину  $\Delta G_{298}^\circ$ , необходимо знать энергию образования каждого продукта и реагента.

Однако абсолютные значения энергии Гиббса химических реагентов не известны. В настоящее время для многих соединений определены только относительные значения величин  $\Delta G$ . Относительные значения свободной энергии требуют использования также относительных точек отсчета. Поэтому принимают, что свободная энергия стабильных форм простых веществ при температуре  $25^\circ\text{C}$  и давлении  $100\text{ кПа}$  равна нулю. Свободная энергия образования различных соединений вычисляется на предположении, что она равна изменению энергии. Стандартная энергия образования соединения из простых веществ есть изменение свободной энергии реакции, в которой реагируют элементы при условии, когда все реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии (выражают в джоулях на моль). Например, энергия Гиббса образования  $\text{NiO}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  равна

---

<sup>1</sup> В настоящее время давление в справочниках выражается в физических атмосферах.  $1\text{ атм} = 760\text{ мм рт. ст.} = 101\,325\text{ Па}$ , или округленно  $100\text{ кПа}$ . Давление, выраженное в атмосферах, пересчитано в единицы, выраженные в паскалях.

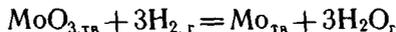
—212,49 кДж/моль. Это означает, что стандартная энергия Гиббса реакции



составляет —212,49 кДж/моль, так как в стандартном состоянии энергия Гиббса у никеля и кислорода равна нулю.

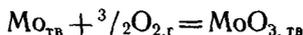
**Метод расчета свободной энергии для некоторых реакций.**

**Пример 1.** Рассчитайте изменение свободной энергии  $\Delta G$  для реакции

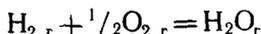


при температуре 727 °С (1000 К) и давлении 100 кПа, а также возможность восстановления оксида молибдена водородом.

**Решение.** Из справочных данных следует, что  $\Delta G_{1000, \text{MoO}_3} = -502\,080$  Дж/моль. Это изменение энергии Гиббса для реакции



при температуре 727 °С (1000 К) и 100 кПа. Изменение энергии Гиббса для реакции:



при температуре 727 °С (1000 К) и давлении 100 кПа равно  $\Delta G_{1000, \text{H}_2\text{O}} = -190\,372$  Дж/моль.

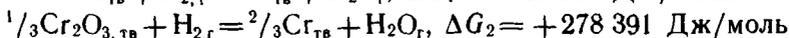
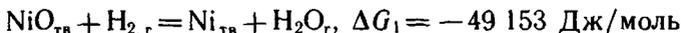
Поэтому для реакции восстановления  $\text{MoO}_3$  изменение энергии Гиббса равно:

$$\begin{aligned} \text{MoO}_{3,\text{тв}} + 3\text{H}_{2,\text{г}} &= \text{Mo}_{\text{тв}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}, \\ \Delta G_{1000} &= 3\Delta G_{1000, \text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{1000, \text{MoO}_3, \text{тв}} = \end{aligned}$$

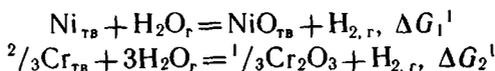
$$= 3 \cdot (-190\,372) - (-502\,080) = -69\,036 \text{ Дж/моль.}$$

Из этого следует, что изменение энергии Гиббса реакции при температуре 727 °С (1000 К) и давлении 100 кПа имеет отрицательное значение. Поэтому оксид молибдена будет восстанавливаться водородом.

**Пример 2.** Используя термодинамические данные, оценить возможность окисления металлов Ni и Cr водяным паром при температуре 827 °С (1100 К) и давлении 100 кПа:



**Решение.** Окисление металлов есть обратный процесс, описываемый уравнением:



Из условия

$$\Delta G_1 = -\Delta G_1' = +49\,153 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_2 = -\Delta G_2' = -278\,491 \text{ Дж/моль}$$

Из анализа исходных данных следует, что при температуре 827 °С окисление никеля не будет происходить, так как значение  $\Delta G_{1100}$  положительно. В то же время величина  $\Delta G_{1100}$  для реакции окисления хрома имеет отрицательное значение. Это означает, что хром будет окисляться парами воды.

Свободная энергия зависит от температуры, ее можно выразить в виде:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Как видно из рисунка 27 (см. с. 65), с увеличением температуры термодинамическая стабильность химических соединений падает. Поэтому, варьируя температуру, можно изменить направленность химических реакций.

### § 3. РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Для реакции  $aA + bB = cC + dD$  при постоянном давлении и температуре константу равновесия можно представить в виде уравнения:

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

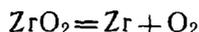
где  $a$  — активность веществ.

Между константой равновесия  $K$  и изменением изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  имеется зависимость:

$$\Delta G = -RT \cdot 2,301 \lg K,$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Отсюда  $\Delta G = -19,131 \cdot T \cdot \lg K$  (измеряется в  $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

**Пример.** Рассчитайте константу равновесия и равновесное давление кислорода при температуре 1727 °С (2000 К) для реакции



**Решение.** Изменение  $\Delta G$  для данной реакции при температуре 2000 К равно  $-712\,660 \text{ Дж/моль}$ . Логарифм константы равновесия будет равен:

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{19,131 T} = -\frac{712\,660}{19,131 \cdot 2000} = -18,63$$

Используя таблицу антилогарифмов, получаем  $K = 2,37 \cdot 10^{-19}$ . Константа равновесия для реакции может быть записана:

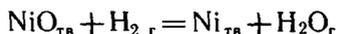
$$K = \frac{a_{\text{Zr}} \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{ZrO}_2}},$$

где  $a_{\text{Zr}}$ ,  $a_{\text{ZrO}_2}$  —  $\text{Zr}$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Активности твердых веществ принимают равными единице. Отсюда

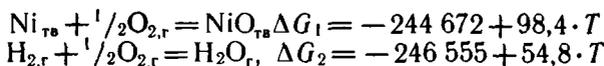
$$K = p_{\text{O}_2} = 2,37 \cdot 10^{-19} \text{ Па}$$

Из этого следует, что при температуре 2000 К диссоциация оксида практически не наблюдается.

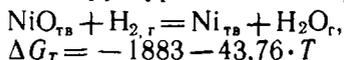
**Пример.** Рассчитайте константу равновесия реакции



при температуре 750 °С (1023 К), если известны данные:



**Решение.** Комбинируя уравнения, получим:



При температуре 750 °С (1023 К)

$$\Delta G_{1023} = -1883 - 43,66 \cdot 1023 = -46\,486$$

Отсюда имеем:

$$\lg K = -\frac{\Delta G_7}{19,131 \cdot T} = -\frac{-46\,486}{19,131 \cdot 1023} = 2,38$$

Выразим величину  $K$  через активности:

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{Ni}}}{p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{NiO}}}$$

Так как активности никеля и оксида никеля равны единице, то

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = 237$$

Поэтому при восстановлении оксида никеля (II) можно использовать водород без его сушки. Более того, восстановление будет проходить даже в том случае, когда на один объем водорода будет приходиться несколько менее 240 объемов паров воды.

#### § 4. ГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ НАПРАВЛЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Во многих случаях для приближенных расчетов удобно использовать графические изображения зависимости  $\Delta G$  образования некоторых веществ как функций температуры. Следует отметить, что если  $\Delta H$  и  $\Delta S$  слабо зависят от температуры, то величина  $\Delta G$  заметно меняется с температурой из-за слагаемого  $T\Delta S$ . Приближенный метод расчета был предложен И. Эллингамом в 1944 г., и его можно применять для учебных целей.

На диаграмме (рис. 27) по оси абсцисс отложены температуры, а по оси ординат — стандартные значения изобарного потенциала образования оксида —  $\Delta G$  в расчете на 1 моль кислорода, например:

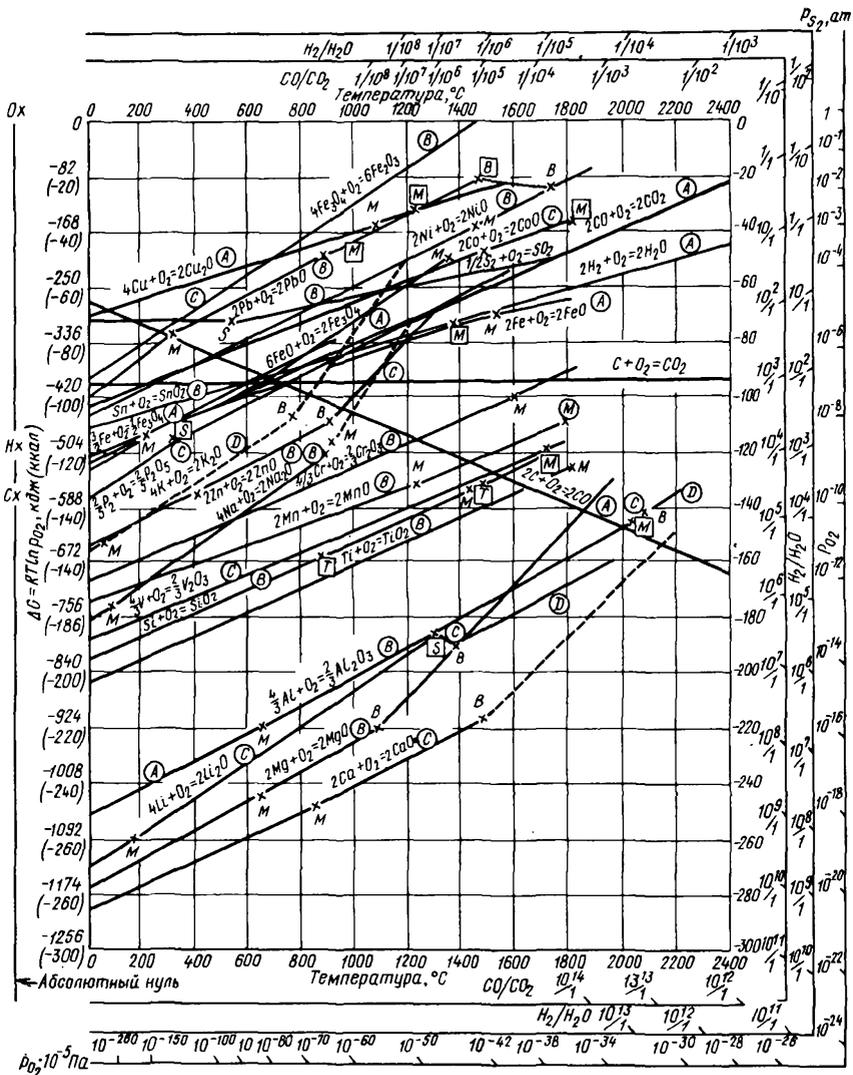
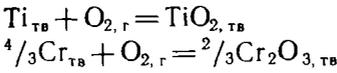


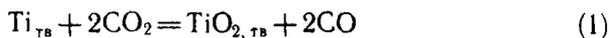
Рис. 27. Зависимость свободной энергии образования оксидов от температуры.



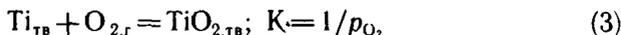
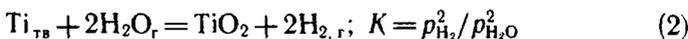
Каждая линия на диаграмме — это графическое выражение уравнения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  для каждого элемента. Уравнение как функция  $\Delta G$  будет уравнением прямой линии, ордината — теплота реакции, а ее наклон — изменение энтропии.

На графике (рис. 27) справа и снизу приведены три шкалы:

отношение  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ , отношение  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $p_{\text{O}_2}$ , эти шкалы относятся к соответствующим реакциям. Рассмотрим применение диаграмм на примере окисления титана:



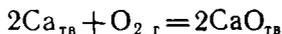
Активность чистого титана и оксида титана (IV) равна единице, поэтому их значения не входят в выражение для  $K$ :



Такие диаграммы позволяют графически рассчитать отношения  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $p_{\text{O}_2}$ . Эти значения находят соединением точек 0 (для  $p_{\text{O}_2}$ ), Н (для  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ ) и С (для  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ ), расположенных в левой стороне диаграммы, со значением изменения изобарного потенциала, соответствующим данному равновесию и температуре.

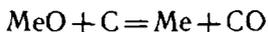
Например, для реакции (3) равновесное значение  $p_{\text{O}_2}$  находят проведением прямой линии из точки, обозначенной 0 в верхней левой части диаграммы, через значение  $\Delta G$  для окисления титана при заданной температуре до шкалы  $p_{\text{O}_2}$ . Так, при температуре 1600 °С можно найти, что  $p_{\text{O}_2} = 10^{-11}$  Па. На диаграмме имеется ряд особых точек.

Для этого рассмотрим зависимость  $\Delta G$  от температуры для реакции

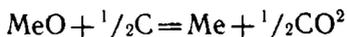


Кривая состоит из трех линейных отрезков, которые пересекаются в точках *М*, *В*. Этими точками являются температура плавления (851 °С) и температура кипения кальция (1487 °С). Каждая кривая представляет собой ломаную линию, восходящую слева направо. С помощью диаграммы можно предсказать возможность восстановления оксидов при любой температуре, спонтанная реакция соответствует движению по диаграмме вниз: например,  $\text{CuO}$  может быть восстановлен  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$  до меди при любой температуре выше комнатной. Для  $\text{Ag}_2\text{O}$   $\Delta G < 0$  при температуре выше 200 °С, и поэтому восстановление оксида серебра можно провести простым нагреванием. А уже оксид алюминия нельзя восстановить, например, углем, если не поднять температуру приблизительно до 2000 °С, поэтому вплоть до этой температуры оксид стабилен.

Металлы можно получить из оксидов путем их восстановления углеродом, если равновесия

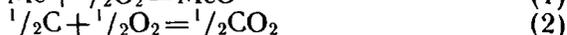


или



достаточно сдвинуты вправо. Эти равновесия можно рассмотреть,

используя термодинамические закономерности для реакций:



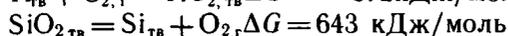
Величины температурных зависимостей  $\Delta G$  для этих реакций связаны с изменением энтропии  $\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right) = \Delta S$ , и важно отметить, что величина  $\Delta S$  для второй реакции (2) значительно меньше, чем для третьей (3), так как в последней реакции генерируется дополнительное количество газа. Функция  $\Delta G$  для второй реакции не очень чувствительна к изменениям температуры, и, следовательно, на диаграмме в координатах  $\Delta G - T$  величина  $\Delta G$  будет почти горизонтальной линией, что видно на рисунке 27.

Для третьей реакции  $\Delta S = 208,6$  Дж/моль $\cdot$ °С. В этом случае  $\Delta G$  в большей степени зависит от температуры, и устойчивость образующегося оксида углерода (II) значительно возрастает при высоких температурах.

Для четвертой реакции  $\Delta S = 173,5$  Дж/моль $\cdot$ °С. В этом случае  $\Delta G$  растет с повышением температуры, а реакция постепенно становится все менее энергетически выгодной (рис. 27). Понижение энтропии можно связать с уменьшением числа молекул в газовой фазе в результате протекания реакций.

Из рисунка 27 видно, что все три линии имеют общую точку пересечения при температуре 710 °С, при которой  $\Delta G = 0$ . Выше этой температуры будет наблюдаться образование СО.

Из диаграммы следует, что углерод при достаточно высокой температуре может восстанавливать оксид почти любого металла. Графические диаграммы можно использовать для расчета относительной устойчивости различных оксидов в контакте с металлом. Чем более отрицательна свободная энергия, тем устойчивее оксид. Из диаграммы следует, что  $\text{Ti}_v$  будет восстанавливать  $\text{SiO}_2$  при температуре 1000 °С, а  $\text{Cr}_{2\text{O}_3}$  не будет. Такое сравнение возможно потому, что все кривые построены из расчета реакций на 1 моль кислорода. Например, для реакции титана с оксидом кремния при температуре 1000 °С



Изменение свободной энергии составляет  $-29$  кДж/моль, и если титан находится в контакте с оксидом кремния, то будет проходить реакция восстановления кремния.

**§ 5. ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ  
ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ—ВОДА  
И ОКСИД —ВОДА**

Для изучения поведения металлов и оксидов в водных растворах применяют диаграммы  $E-pH$ . Основы построения диаграмм изложены в 1946 г. Пурбе. Диаграммы Пурбе являются химико-термодинамической основой при решении вопросов об устойчивости того или иного состояния системы и о возможности протекания в ней какой-либо реакции (или направленного синтеза). В частности, ими можно пользоваться для выбора и обоснования условий синтеза оксидов, гидроксидов, солей.

Техника построения диаграммы подробно описана в литературе<sup>1</sup>. В основу построения положены следующие принципы. Вначале определяются границы устойчивости воды на диаграмме  $E-pH$ .

Электродный потенциал, соответствующий верхнему пределу устойчивости воды (при  $p_{O_2} = 100$  кПа), для реакции  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$  определяется соотношением

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{4} \cdot \lg \frac{p_{O_2} [H^+]^4}{[H_2O]}$$

При  $p_{O_2} = 100$  кПа (25 °С) и активности воды, равной единице, уравнение упрощается:

$$E = E^\circ - 0,0591 \text{ pH}$$

Чтобы получить численное значение  $E^\circ$  для этой реакции, подсчитаем  $\Delta G$  реакции:

$$\Delta G = 2(-237\,346) - 4(0) - 1(0) = -474\,692 \text{ (Дж/моль)}$$

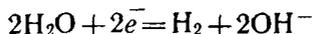
Используя это значение, получим:

$$E^\circ = -\frac{-474\,692}{4 \cdot 96,484} = 1,23 \text{ (В)}$$

Окончательное уравнение для нахождения электродного потенциала от pH примет следующий вид:

$$E = 1,23 - 0,0591 \text{ pH}$$

Аналогичным путем можно найти электродный потенциал, соответствующий началу восстановления воды, который для реакции

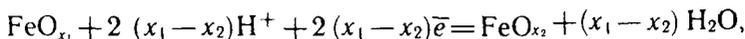


определяется уравнением  $E = 0,00 - 0,0591 \text{ pH}$ . Линии, отражающие зависимость потенциалов от pH, представлены на рисунке 28.

<sup>1</sup> См.: Гаррелс М., Крайст Ч. Растворы, минералы, равновесия.— М., 1968.

Затем строится диаграмма  $E-pH$ , на которой по ординате отложен потенциал (мера стремления раствора к окислению и восстановлению), а по абсциссе — активность протонов  $pH$ . Из рисунка 28 следует, что при  $E > 1,23$  В ( $pH=0$ ) вода окисляется до молекулы кислорода, а при  $E < 0$  В происходит восстановление воды до водорода (см. гл. I, § 1).

Рассмотрим поля существования оксидов железа на диаграмме  $E-pH$ . Для этого выясним зависимость окислительно-восстановительных потенциалов оксидных электродов от стехиометрического состава и  $pH$ . Изменение состава оксидов железа и изменение степени окисления железа можно в общем виде отобразить уравнением



где  $x_1$  — число атомов кислорода в исходном оксиде;

$x_2$  — число атомов кислорода в оксиде после реакции.

Уравнение потенциала для этой реакции можно выразить в следующем виде:

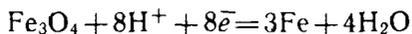
$$E = E^\circ - 0,0591 pH$$

Стандартный потенциал реакции рассчитывается по формуле

$$E_x^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF},$$

где  $\Delta G^\circ$  — изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции восстановления оксидов железа;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — число Фарадея.

Значения изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов железа находят из справочников. Например, определим стандартный электродный потенциал для реакции



Стандартная свободная энергия этой реакции равна:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -\Delta G_{Fe_3O_4}^\circ - 8\Delta G_{H^+}^\circ + 3\Delta G_{Fe}^\circ + 4\Delta G_{H_2O}^\circ = \\ &= -(-1013,65) - (8 \cdot 0) + (3 \cdot 0) + 4(-236,96) = \\ &= 66,18 \text{ (кДж/моль)} \end{aligned}$$

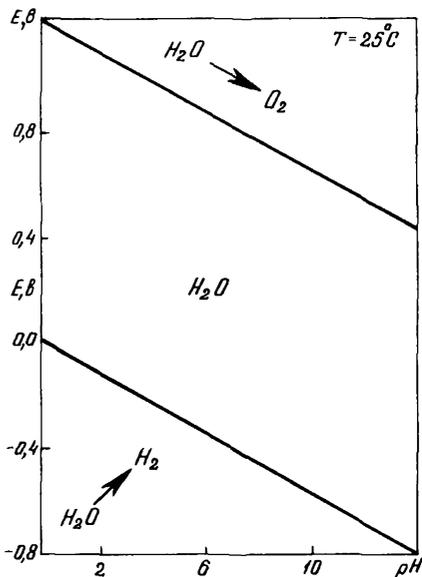


Рис. 28. Границы устойчивости воды на диаграмме  $E-pH$ .

Отсюда потенциал электрода равен:

$$E^{\circ} = -\frac{66,18}{8 \cdot 96,484} = -0,084 \text{ (В)}$$

Можно рассчитать электродные потенциалы других реакций указанного типа. Для экономии места полученные данные представлены в таблице 3, из которой видно, что потенциалы зависят от величин  $x_1$  и  $x_2$ .

При постоянном составе оксидов зависимость стандартных потенциалов  $E$  от рН имеет вид:

$$E = E^{\circ} - 0,0591 \text{ рН}$$

Таким образом, рассчитывая величину  $E^{\circ}$  (см. табл. 3) в зависимости от  $x_1$  и  $x_2$ , можно найти границы устойчивости оксидов в различных степенях окисления.

Т а б л и ц а 3. Зависимость  $E^{\circ}$  от значения  $x_1$  и  $x_2$  для реакций окисления и восстановления оксидов железа

Число атомов кислорода, $x_2$	Число атомов кислорода, $x_1$			
	0,00	1,33	1,50	2,00
0,00	—	-0,085	-0,045	+0,071
1,33	-0,085	—	+0,254	+0,365
1,50	-0,045	+0,254	—	+0,421
2,00	+0,071	+0,365	+0,421	—

Используя уравнения зависимости потенциалов от  $x$  и рН, строят диаграмму области существования оксидов железа  $E - \text{рН}$ .

Как видно из рисунка 29, с ростом потенциала становятся более вероятными области существования высших оксидов железа. Используя уравнения реакции окисления-восстановления различных соединений железа, можно найти преобладающие области существования ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и соединений  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeCO}_3$  и др.

На рисунке 30 изображена диаграмма, где указаны условия образования некоторых соединений железа. Из этой диаграммы следует, что в области потенциалов  $+0,2 - +0,6$  В и  $\text{рН} = 6 \div 8$  из раствора ионы железа со степенью окисления (II) будут переходить в оксид железа (III). Образование пирита ( $\text{FeS}_2$ ) происходит в очень узком значении  $\text{рН} = 6 \div 7$  и  $E = -0,2$  В. Поэтому для его получения следует к ионам  $\text{Fe}^{2+}$  добавлять полисульфид-ионы при окислительно-восстановительном потенциале, равном  $-0,2$  В.

Для синтеза сидерита  $\text{FeCO}_3$  необходимо уже создавать другие условия: например, рН должен находиться в пределах 8, окислительно-восстановительный потенциал должен быть равен  $-0,4 \div -0,3$  В. Только в этих условиях ионы железа будут

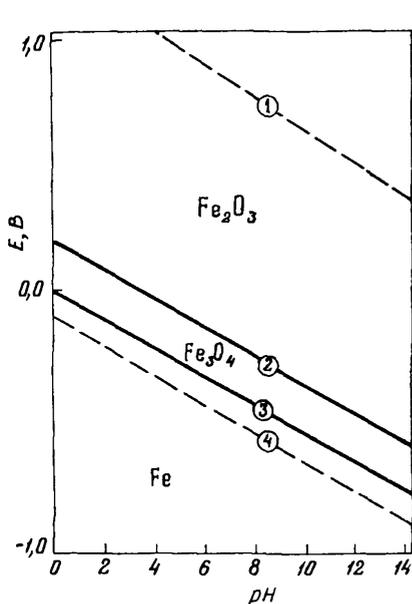


Рис. 29. Области устойчивости воды, железа и его оксидов на диаграмме  $E - pH$ . Указаны границы протекания реакций:

- 1 —  $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$ ;
- 2 —  $Fe_2O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2Fe_3O_4 + H_2O$ ;
- 3 —  $Fe_3O_4 + 8H^+ + 8\bar{e} = 3Fe + 4H_2O$ ;
- 4 —  $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$ .

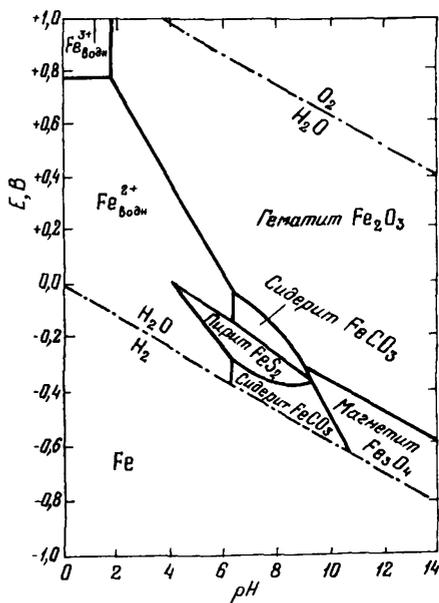


Рис. 30. Соотношение устойчивости оксидов, сульфидов и карбоната железа в воде при  $27^\circ C$  и  $10^5$  Па на диаграмме  $E - pH$ .

осаждаться в виде сидерита. Во всех других случаях образование его не наблюдается.

Используя диаграмму  $E - pH$ , можно рассчитать условия синтеза различных соединений железа. Так, из диаграммы на рисунке 30 следует, что для получения  $Fe_3O_4$  надо иметь раствор с окислительно-восстановительным потенциалом  $E$  от  $-0,4$  до  $-0,8$  В и для осаждения гидроксида необходимо довести величину  $pH$  до  $10-12$ .

Из этой диаграммы также видно, при каких условиях возможно электролитическое выделение железа, когда в растворе присутствуют ионы железа (II). Его потенциал выделения (равновесный, без учета поляризационных явлений) меняется от 0 при  $pH=0$  до  $-0,8$  В при  $pH=14$ . Однако это не означает, что железо можно получить электролитическим способом при любом значении  $pH$ , так как  $Fe^{2+}$  может существовать только в кислых растворах, примерно до  $pH=5$  (рис. 30). Однако, чем меньше  $pH$ , тем более положительным становится потенциал выделения, и на практике в сильноокислых растворах наблюдается образование водорода.

Аналогично можно построить диаграммы  $E - pH$  для других элементов. Используя эти диаграммы, можно определить условия синтеза различных соединений металлов и условия их выделения из раствора. Но для определения получения металлов во многих случаях нужно знать еще значение перенапряжения водорода на выделяемом металле.

## Глава XVI

### КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ. НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

#### § 1. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Большая часть реакций получения веществ, описанных в практической части, относится к гетерогенным. Это — восстановление оксидов с целью получения металлов и оксидов с низкой степенью окисления, взаимодействие кислот с оксидами, термическое разложение веществ (нитратов, карбонатов, гидроксидов) и т. д. Гетерогенные топохимические реакции протекают на границе разделения фаз: твердое вещество — газ; твердое вещество — жидкость; твердое вещество — твердое вещество; газ — жидкость.

К особенностям гетерогенных топохимических реакций вообще и реакций растворения в частности можно отнести локализацию процесса в пределах реакционной зоны между исходным твердым веществом и продуктом реакции. Так как процесс локализован, то скорость его пропорциональна соответствующей поверхности реакционной зоны в каждый данный момент. Поэтому при выводе кинетических уравнений большое значение имеет временная зависимость скорости образования центров и характер их роста (рис. 31). Вначале, как только центры реакции образовались, скорость реакции невелика, но по мере их роста она возрастает. Начиная с какого-то момента границы зародышей начинают пересекаться, что соответствует максимальной скорости реакции. Затем площадь реакционной зоны начинает сокращаться, при этом уменьшается скорость реакции.

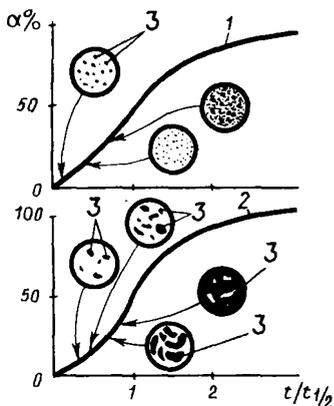


Рис. 31. Схема дегидратации кристаллов гидроксида цинка в атмосфере:

1 — 120 °С,  $t_{1/2} = 20$  мин; 2 — 90 °С,  $t_{1/2} = 420$  мин; 3 — темные точки или участки — активные участки реакционной зоны.

Кинетические кривые, представленные в координатах, — доля прореагировавшего вещества  $\alpha$  от времени  $t$  — приведены на рисунках 31 и 34. Они обычно имеют  $s$ - и  $\sigma$ -образный вид.

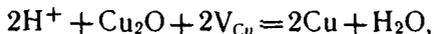
За медленным, индукционным пе-

риодом находится область ускоренного взаимодействия, заканчивающегося при  $\alpha = 0,5 - 0,7$ . Участок ускорения несет наибольшую информацию, так как определяет максимальную скорость взаимодействия. На конечном этапе реакции наблюдается уменьшение ее скорости. Этот участок кривой можно объяснить уменьшением количества реагирующего вещества, например, при термическом разложении твердых веществ; при растворении оксидов — уменьшением их общей поверхности.

Реакции разложения веществ имеют сложный механизм. Часто продукты реакции являются своеобразными катализаторами подобных процессов. Например, при термическом разложении перманганата калия таким катализатором будет оксид марганца (IV), при разложении основного карбоната меди (малахита) — оксид меди (II) и т. д. Поэтому

вначале реакция имеет небольшую скорость, но по мере накопления продуктов разложения она ускоряется, а затем замедляется.

Многостадийность наблюдается при получении металлов из оксидов при их взаимодействии с водородом, оксидом углерода (II), углем, металлами. Например, при восстановлении оксида меди (II) происходит образование более прочного оксида меди (I). Процесс начинается с адсорбции молекул водорода на поверхности вещества. При этом выделяется значительное количество энергии и происходит диссоциация адсорбированных молекул водорода. Адсорбированные атомы отдают электроны ионам меди (рис. 32). Создается электрический слой, так как на поверхности образуются положительные ионы водорода и ионы меди мигрируют в близлежащие слои оксида. За счет этого возникают вакансии



где  $V_{\text{Cu}}$  — вакансии в узлах решетки оксида.

Диффундирующие ионы меди, находящиеся в междоузлиях, объединяются. Так возникают зародыши (активные центры), на которых и происходит уже рост основной массы получающейся меди. Подобная схема восстановления может быть распространена на все другие подобные реакции.

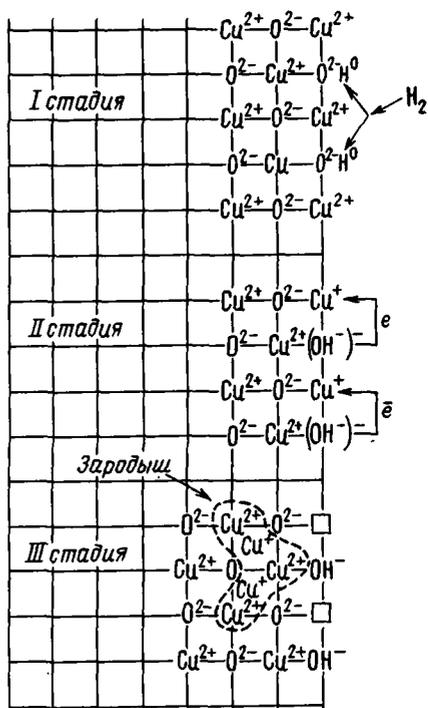


Рис. 32. Стадии восстановления оксида меди (II) водородом.

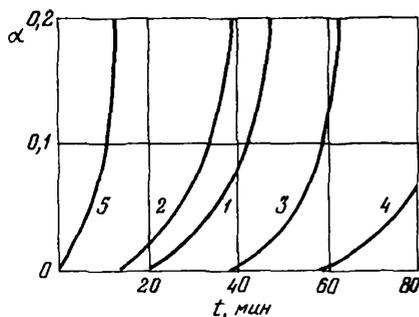


Рис. 33. Влияние обработки поверхности оксида никеля на его реакционную способность при восстановлении водородом:

1 — выдерживался в вакууме (1 ч); 2 — выдерживался на воздухе; 3 — перемешивался в формальдегиде при 20 °С; 4 — выдерживался в перексиде водорода; 5 — образец смачивался в муравьиной кислоте и сразу высушивался.

На кинетику гетерогенных процессов очень часто влияет «предыстория» исходного вещества. Иногда это сказывается и на некоторых свойствах получаемых продуктов. Например, получить пиррофорное железо трудно из оксида железа (III), которое длительное время выкаливало при высокой температуре. Однако оно легко получается при восстановлении оксида железа, полученного при прогревании гидроксида железа (III). В качестве еще одного примера приведем кинетические кривые восстановления оксида никеля (II) водородом, из которых видно влияние обработки поверхности на кинетику восстановления этого оксида (рис. 33).

Необходимо отметить, что различные примеси и особенно дефекты в твердых веществах увеличивают скорость гетерогенных реакций. Объясняется это тем, что скорость диффузии ионов и атомов в твердых веществах сильно увеличивается при наличии дефектов. Поэтому для увеличения скорости гетерогенных реакций необходимо увеличивать дефектность твердой фазы.

Для нахождения кинетических параметров изменения поверхности и объяснения изменения скорости растворения во времени предложен ряд моделей, которым соответствуют определенные уравнения (табл. 4), где  $k$  — константа скорости процесса,  $\alpha$  — доля превращенного вещества,  $t$  — время,  $R$  — радиус.

Т а б л и ц а 4. Аналитическое выражение используемых уравнений

Виды уравнений	Дифференциальная формула	Интегральная формула
Первого порядка	$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha) = kt$
Сжимающейся сферы	$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{kt}{R}$
Проута-Томпсона	$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)\alpha$	$\ln \alpha(1 - \alpha) = kt + \text{const}$
Колмогорова-Авраами	$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)$ $[-\ln(1 - \alpha)^{1-1/n}] =$ $= k(1 - \alpha)^b \alpha^a$	$\ln(1 - \alpha) = -kt^n$

Эти уравнения помогают определить различные кинетические параметры, с помощью их можно ответить на вопрос, как быстро

идет процесс, а также находить условия, при которых необходимо осуществлять синтез. Например, уравнение Ерофеева позволило описать кинетические закономерности разложения перманганата калия. Для расчета константы этого процесса экспериментальные данные, представленные в виде зависимостей  $\alpha - t$ , перестраивают в координатах  $\lg [-\lg (1 - \alpha)] - \lg t$ . При  $\lg t = 0$  на оси ординат получают величину  $\lg k$ , которая может быть использована для расчета времени синтеза при различных температурах с целью выбора оптимальных условий.

Существуют еще более сложные модели, но они не имеют простых аналитических выражений, подобно тем, которые представлены в таблице.

Для нахождения констант скорости гетерогенных реакций обычно экспериментальные данные представляют в координатах  $\alpha - t/t_{0,5}$  и наносят сетку теоретических кривых зависимостей для различных уравнений (рис. 34).

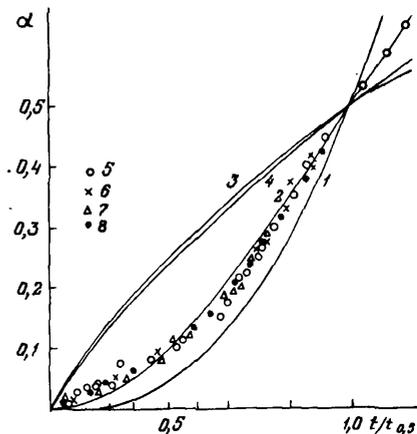


Рис. 34. Зависимость степени растворения оксида железа (III) в серной кислоте от приведенного времени ( $t/t_{0,5}$ ); теоретические кривые подчиняются следующим закономерностям:

- 1 —  $\ln (1 - \alpha) = (t/t_{0,5})^3 0,693$ ;
- 2 —  $\ln (1 - \alpha) = (t/t_{0,5}) 0,693$ ;
- 3 —  $\ln (1 - \alpha) = (t/t_{0,5})^2 0,693$ ;
- 4 —  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K/kt$ .

## § 2. ПРИРОДА ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И СОЕДИНЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Необходимо отметить, что большинство соединений, особенно оксиды, гидриды, карбиды, нитриды, сульфиды, относится к веществам нестехиометрического состава. Очень часто небольшое изменение в стехиометрии приводит к значительным изменениям в свойствах веществ, особенно в цвете, в электрической проводимости и ее типе (электронная, дырочная), параметрах кристаллической решетки, плотности и т. д. Например, незначительные изменения в содержании кислорода и внедрение катионов в оксиды  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $TiO_2$  приводят к изменению их проводимости и цвета. Оксиды  $WO_3$  или  $MoO_3$ , полученные в результате реакции



обычно имеют голубую окраску за счет отклонения от стехиометрии. Если же к ним добавить немного азотной кислоты и смесь выпарить досуха, то оксид вольфрама будет желтого цвета, а оксид молибдена станет бесцветным. Разница в содержании кислорода настолько незначительна, что обнаружить ее химическими метода-

ми не удается. Можно много привести подобных примеров. Например, если светло-зеленый оксид никеля стехиометрического состава нагревать в атмосфере кислорода, то он приобретает серую и черную окраску и становится  $p$ -проводником. В этом случае происходит внедрение в решетку молекул кислорода, что приводит к переходу их в ионное состояние  $O^{2-}$ . Располагаются ионы кислорода в определенных регулярных узлах решетки, в результате чего в кристалле образуются вакансии. Причем на одну вакансию приходятся два положительных заряда, которые будут фиксироваться на ионе  $Ni^{3+}$  ( $3Ni^{2+} = 2Ni^{3+} + V_{Ni}$ ). Действительно, химический анализ приводит к обнаружению ионов  $Ni^{3+}$  (причина появления черной окраски — перенос электрона с  $Ni^{2+}$  на  $Ni^{3+}$ ).

Научная разработка природы нестехиометрии проделала длительный путь. Наиболее существенный экспериментальный вклад при ее разработке внесли работы Н. С. Курнакова. В результате установлено наличие интерметаллических фаз, которые по характеру изменения физико-химических свойств (температуры плавления, электрической проводимости, твердости и др.) имели как стехиометрический состав, так и отклоняющийся от него.

Изучение физико-химических свойств нестехиометрических соединений позволило выявить пять основных структур, объясняющих причины изменения состава в твердых фазах:

1. Избыточные атомы металла могут размещаться в местах, покинутых атомами кислорода; решетка замещения.
2. Дополнительные атомы металла и кислорода могут занимать вакантные места в решетке, тем самым создавая наилучшее стереохимическое расположение атомов; решетка внедрения.
3. В структуре частично могут отсутствовать ионы металла или кислорода или одновременно оба вида ионов в неравных и переменных количествах; решетка вычитания.
4. Смежные блоки оксидов могут быть уменьшены друг относительно друга, в результате число анионов уменьшается; решетка скалывания.
5. Две фазы различного состава, близкие в структурном отношении, могут взаимно срastаться; решетка срastания (некоторые из них представлены на рисунке 35).

Рассмотрим некоторые характерные примеры структур, содержащих вакансии следующих типов:

1. Вакансии по ионам железа в решетке оксида (шпинелли  $FeO_x$ ).
2. Вакансии по ионам кислорода в решетке оксида ( $TiO_2$  и др.).
3. Вакансии в оксидах титана и ниобия (вакансии по обоим ионам).

Наиболее яркий случай данной нестехиометрии можно рассмотреть на примере оксидов железа. В 1933 г. Д. Джейте и И. Футом было проведено сопоставление рентгеновской и пикнометрических плотностей оксида железа (II) (вюстита  $Fe_{(1-x)}O$ ). Результаты этого анализа приведены в таблице 5.

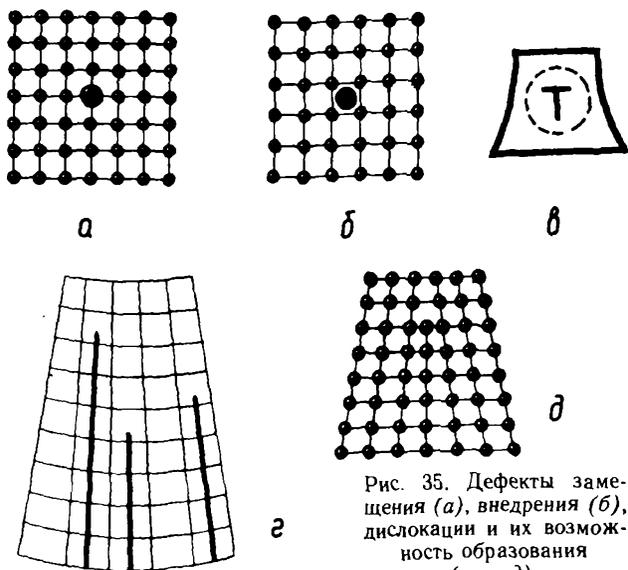


Рис. 35. Дефекты замещения (а), внедрения (б), дислокации и их возможность образования (в, г, д).

Таблица 5

Содержание Fe (по массе), %	Параметр, а, Нм	Плотн., Мг/м <sup>3</sup>	Плотн., Мг/м <sup>3</sup>
76,57	43,07	5,692	5,70
76,27	43,01	5,642	5,64
75,72	42,90	5,562	5,55

Так как параметр кристаллической решетки (а) и плотность (ρ) убывают с уменьшением содержания железа в оксиде, то на основе этого можно сделать вывод о преобладающей роли дефектов по железу.

Характерным примером вакансий по анионам могут быть многие соединения типа  $MnO_2$ . Отклонение от стехиометрии обычно связывается с наличием кислородных вакансий. Например, у  $ZrO_2$  максимальное отклонение от стехиометрии соответствует температуре  $\sim 1900^\circ C$ , при этом состав приближается к  $ZrO_{1,75}$ , а при температуре  $\sim 1000^\circ C$  —  $ZrO_{2-\delta}$  ( $\delta=0,1$ ). В обоих случаях легко установить тип дефектов, изучая зависимость электрической проводимости от давления кислорода. Так, при  $1000^\circ C$  электрическая проводимость вызывается преимущественно электронами или дырками.

Проводимость, обусловленная перемещением свободных электронов, называется электронной проводимостью; проводимость, связанная с движением электронов, участвующих в образовании химической связи между атомами (валентная зона), называется

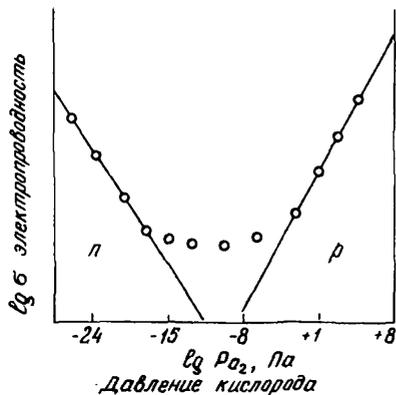


Рис. 36. Изменение электропроводности оксида циркония (IV) при температуре 900 °С в зависимости от давления кислорода:

*n* — электронный тип проводимости; *p* — дырочная проводимость.

дырочной проводимостью. Перемещение электрона в заполненной валентной зоне можно рассматривать как перемещение положительного заряда в направлении, противоположном движению электрона. Такой положительный заряд условно называют дыркой. На рисунке 36 видно, что в зависимости от давления кислорода меняется характер проводимости, т. е. тип дефектности кристаллической решетки. При  $\lg p_{O_2} = -11$  число электронов и дырок становится приблизительно равным и состав соединения близок к стехиометрическому.

Другим ярким примером нестехиометрии служат оксиды лантаноидов, имеющие вакансии по кислороду. Например, для оксидов церия, празеодима, тербия характерна структура флюорита, но цвет этих оксидов и другие свойства различны:  $CeO_2$  имеет бледно-желтую окраску,  $PgO_2$  — черную,  $TbO_2$  — коричневую. Окраска  $TbO_2$  и  $PgO_2$  объясняется нарушением стехиометрии из-за недостатка кислорода. Оксид церия  $CeO_2$  устойчив во всей области температур при атмосферном давлении; давление, необходимое для получения  $PgO_2$ , достигает 100 кПа при температуре 310 °С. Оксид тербия может быть получен только при действии атомного кислорода на оксиды с низшей степенью окисления. Изучение структуры этих оксидов показало, что в зависимости от содержания кислорода может быть много индивидуальных соединений. Набор таких фаз составляет систему общей формулы  $Pg_nO_{2n-2}$ .

Т а б л и ц а 6. Изменение фаз при нагревании до температуры 400 °С

Состав	Формула	Тип ячейки
$PgO_2$	$PgO_2$	Кубическая гранецентрированная
$PgO_{1,833}$	$Pg_{11}O_{22}$	Триклиническая
$PgO_{1,818}$	$Pg_{11}O_{20}$	»
$PgO_{1,800}$	$Pg_{10}O_{18}$	»
$PgO_{1,777}$	$Pg_9O_{16}$	»
$PgO_{1,741}$	$Pg_7O_{12}$	Ромбоэдрическая
$PgO_{1,500}$	$Pg_2O_3$	Кубическая объемноцентрированная

Интересное и своеобразное явление было обнаружено у оксидов переходных элементов типа  $TiO_x$ ,  $VO_x$ ,  $NbO_x$ . Так при изучении оксида  $TiO_x$  было найдено, что в нем присутствуют

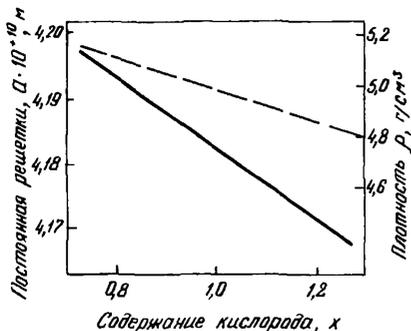


Рис. 37. Содержание вакансий титана ( $V_{Ti}$ ) и вакансий кислорода ( $V_O$ ) в фазе.

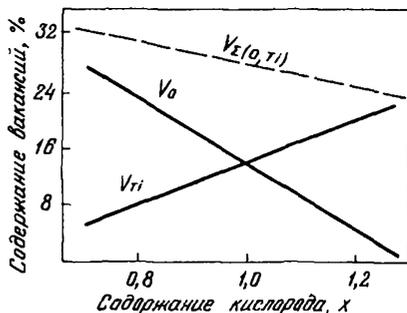


Рис. 38. Изменение постоянной решетки (a) и плотности (d) фаз.

одновременно вакансии как металла, так и кислорода. Поэтому область нестехиометрии лежит от  $x=0,7$  до  $x=1,5$ . Внутри области гомогенности (нестехиометрии) состав зависит от относительного соотношения занятости узлов атомами кислорода и металла, т. е. если отношение металл/кислород равно единице, то это еще не значит, что оксид стехиометрического состава  $TiO_x$ , где  $x=1$ , которое получается вследствие случайного равенства числа вакансий как металла, так и кислорода.

Последние и более точные работы по изучению плотности (рис. 37) и постоянной решетки позволили оценить число вакансий каждого типа. Результаты представлены на рисунке 38; оказывается, что при стехиометрическом составе, когда  $x=1$ , число вакансий составляет 15%.

Образование ряда нестехиометрических соединений можно описать как результат включения посторонних ионов, молекул в основную решетку. В этом случае структура делится как бы на две части: основная решетка, которая содержит определенное число пустот, и дополнительный элемент, занимающий эти пустоты.

Рассмотрим эти структуры, возникающие при образовании бронз в оксидных фазах типа  $MeO_{2+x}$ . Принятый в химии термин «бронзы» связан с внешним сходством соединений с металлами. Бронзы имеют металлический блеск и интенсивную окраску,

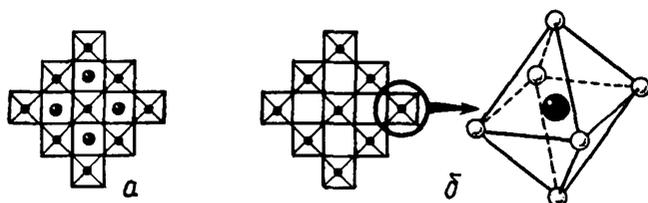


Рис. 39. Схема расположения кислородных октаэдров в бронзе (a) и оксиде  $WO_3$  (б).

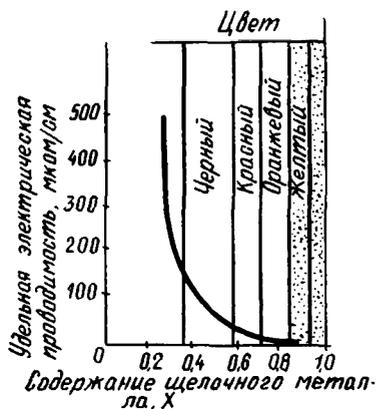


Рис. 40. Зависимость электропроводности и цвета бронз ( $K_2WO_3$ ) от их стехиометрического состава ( $x$ ).

переходящую от желтой до черной. Для них характерна проводимость металлического или полупроводникового типа, устойчивость к кислотам — неокислителям. Бронзы — фаза переменного состава, структура и свойства которых зависят от вида пустот. Пустоты могут быть закрытого (клеточного) типа, неограниченно протяженные в одном направлении (туннельного типа) и неограниченно протяженные в двух направлениях. Нестехиометрия определяется количеством внедренного компонента. А так как коэффициент заполнения может быть любым, то нестехиометрическое отклонение может достигать больших значений.

Калиевые бронзы легко получить действием паров металлического калия на оксид  $WO_3$ . В этом случае решеткой (матрицей) будет оксид  $WO_3$ , имеющий структуру типа  $ReO_3$ , в которой вольфрам занимает октаэдрическое положение, а атомы натрия занимают вершины соответствующих кубов (рис. 39). Область существования вольфрамовых бронз простирается только от  $x_1 = 0,26$  до  $x_2 = 0,93$ . Физико-химические свойства зависят от содержания катионов. С их увеличением повышается электрическая проводимость.

При исследовании оптических свойств установлено, что в видимой области в зависимости от содержания кислорода цвет меняется от коричнево-черного до красного, оранжевого и желтого (рис. 40).

# Часть вторая

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

### Глава I

## ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ

### § 1. ВОДОРОД И ЕГО ОЧИСТКА

**Получение водорода взаимодействием металлов с кислотами.** Для получения водорода обычно используют гранулированный цинк и 20—30%-ный раствор серной кислоты, к которому для ускорения реакции добавляют 2—3 кристаллика медного купороса. Наиболее удобно реакцию проводить в аппарате Киппа. Чистота водорода определяется чистотой исходных продуктов. Водород может содержать следы сероводорода, азота, арсеноводорода, оксида серы (IV) и др. Эти примеси в большинстве случаев не мешают его применению в препаративных целях. Для получения особо чистых веществ водород подвергают дополнительной очистке. Помимо цинка, можно использовать железо (в виде стружки) и некоторые другие металлы. Замена серной кислоты на хлороводородную нежелательна, так как водород увлекает хлороводород.

**Получение водорода действием щелочи на алюминий.** Водород, получаемый данным методом, обладает высокой степенью чистоты. Листовой алюминий или проволоку нарезают небольшими кусочками и помещают в аппарат Киппа, в который заливают 10—15%-ный раствор щелочи. Можно воспользоваться амальгмированным алюминием, который легко вступает в реакцию не только со щелочью, но и непосредственно с водой. Реакцию удобнее проводить в колбе Вюрца, приливая к алюминию по каплям воду из капельной воронки. Если же реакцию проводить в аппарате Киппа, то алюминий постепенно расходуется, так как амальгмированный алюминий вступает в реакцию с парами воды.

**Получение водорода электрохимическим методом.** Электрохимическим методом получают водород высокой чистоты, в котором обычно содержатся только пары воды и следы кислорода, увлекаемые водородом из электролита.

Наиболее прост прибор, устройство которого показано на рисунке 41. Электролизером служит стеклянная банка 1 объемом 5—7 л, в которую наливают 35—40%-ный раствор гидроксида натрия. Электроды делают в форме пластин из никелевой жести или мягкой стали. Можно применять электроды, сделанные

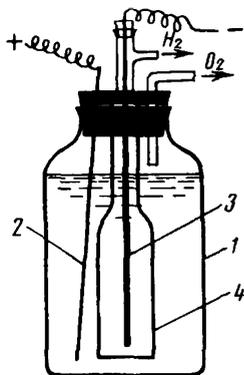


Рис. 41. Электролизер для получения водорода:

1 — стеклянная банка; 2 — анод; 3 — катод; 4 — стеклянная трубка (колокол), разделяющая электродные пространства.

из проволоки. Место контакта электрода (оно не должно соприкасаться с электролитом) с медным проводом, подводящим ток, плотно обматывают стальной или нихромовой проволокой. Для такого электролизера применяют ток до 6—7 А, напряжением 5—10 В. При включении электролизера на короткое время (3—4 ч) можно применять ток силой до 10 А, однако при этом электролит быстро разогревается. Кислород выделяется на аноде 2 и выходит через отводную трубку, пропущенную через пробку, закрывающую электролизер. Водород выделяется на катоде 3 и выходит через стеклянную трубку 4.

Для получения значительных количеств водорода в лабораторных условиях удобен электролизер, изготовленный из бутылки объемом 15—20 л (рис. 42). Электролитом служит концентрированная щелочь. Анодное и катодное пространства отделены в электролизере стеклянным колоколом. Electrodes изготовляют из железной проволоки диаметром 3—4 мм. Токосоводящие медные провода припаивают к электродам. Сопротивление такого электролизера, а следовательно, и подаваемое напряжение зависят от глубины погружения электродов. При небольшой глубине погружения электродов сопротивление электролизера возрастает, вследствие этого на электролизер приходится давать более высокое напряжение, например 50—60 В, что вызывает быстрое нагревание электролита. При большой глубине погружения электродов возможно частичное смешивание водорода и кислорода. Electrodes должны находиться на расстоянии 4—5 см от нижнего края колокола. Обычно электролизеры подобного типа потребляют ток напряжением 20—30 В. На подобный электролизер в течение многих часов можно давать ток силой 10—12 А. Щелочь при этом несколько разогревается. Для питания электролизера можно воспользоваться постоянным током от аккумулятора или выпрямителя.

Для электролитического получения водорода удобно пользоваться также электролизером, изображенным на рисунке 43. U-образная трубка 1 из молибденового или другого прочного стекла снабжена газоотводными трубками для кислорода и водорода. В нее вставлены на шлифах трубки 5 с впаянными в них проводниками. К проводникам припаяны электроды — анод 2 и катод 3, сделанные из никелевой жести или проволоки. Если прибор изготовлен из молибденового стекла, то для впайки электродов применяют молибденовую проволоку (диаметром 0,8 мм); во всех других случаях пользуются платиновой проволокой. Вместо стеклянных пробок можно пользо-

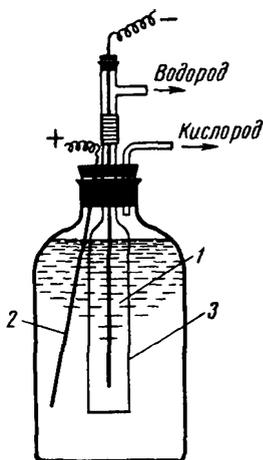


Рис. 42. Электролизер из стеклянной бутылки:

1, 2 — железные катод и анод; 3 — стеклянный колокол.

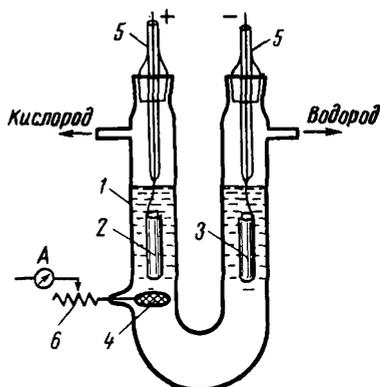


Рис. 43. Электролизер с дополнительным катодом для получения чистого водорода:

1 — U-образная трубка с электролитом; 2 — анод; 3 — катод; 4 — дополнительный катод; 5 — трубки с впаянными проводниками; 6 — реостат.

ваться и резиновыми; тогда провод не впивают, а пропускают через пробку. Под анодом 2 в электролизере помещают дополнительный катод 4 в виде никелевой сетки. Впивают его с помощью платиновой проволоки. Питание этого катода осуществляется от источника тока, который питает электролизер. Между источником тока и дополнительным катодом включается сопротивление, чтобы уменьшить в 15—25 раз силу тока, идущего на питание основных электродов. Водород, выделяющийся на дополнительном катоде, насыщает анодное пространство и тем самым препятствует проникновению кислорода в катодное пространство. Если дополнительный катод отсутствует, кислород в небольшом количестве попадает в катодное пространство и загрязняет водород. Водород, получаемый этим методом, практически кислорода не содержит (кислород содержит некоторое количество водорода, но эта смесь не взрывоопасна). Если электролизер сильно нагревается, то его следует поместить в бак с проточной водой.

Вновь собранный электролизер необходимо проверить на герметичность. Для этого трубку, отводящую водород, погружают на 3—4 см в воду, включают ток и наблюдают за прохождением пузырьков водорода через воду. Отсутствие пузырьков указывает на негерметичность катодного пространства или газотводящей системы. Полезно к трубке, отводящей водород, присоединить промывную склянку с раствором щелочи, эта склянка одновременно служит счетчиком пузырьков. Кроме того, она

создает некоторое противодействие, благодаря чему уровень щелочи в узкой части колокола поддерживается постоянным. Стеклоянный колокол через 1—1,5 года работы необходимо менять, так как щелочь постепенно разъедает его. Во всех случаях работа с электролизером требует особого внимания. Ни в коем случае нельзя менять полюсы электролизера, так как это может привести к взрыву вследствие образования гремучей смеси. Включать и выключать электролизер можно под наблюдением лаборанта. Электролизер подключают к прибору, потребляющему водород, только после полного вытеснения воздуха из катодного пространства и из очистительной системы.

**Очистка водорода.** Метод очистки водорода определяется характером имеющихся в нем загрязнений, а также зависит от дальнейшего использования водорода. Водород, полученный действием кислот на цинк, пропускают через 2—3 промывалки с концентрированным щелочным раствором перманганата калия или с раствором дихромата калия в серной кислоте (на 1 л воды нужно брать около 100 г соли и 50 г концентрированной серной кислоты). Удобнее и эффективнее для очистки (из-за большой поверхности) применять колонки, наполненные битым стеклом или стеклянными бусами, смоченными соответствующим раствором. После очистки водород сушат.

Электролитический водород и водород, полученный действием щелочи на алюминий, нуждается только в осушке. Следы кислорода не мешают использовать водород в препаративных целях. В особых случаях, например для получения гидридов, водород для удаления кислорода пропускают через стеклянную, фарфоровую или кварцевую трубку, наполненную платинированным асбестом и нагретую до 150—180 °С. Для приготовления такого асбеста его пропитывают 3—5%-ным раствором соли платины или палладия (хлорид платины (IV), гексахлороплатинат (IV) водорода, хлорид палладия (II)), высушивают в фарфоровой чашке при 250—300 °С. Асбест помещают в трубку рыхлым слоем, но так, чтобы не было просветов. Платина или палладий катализируют соединение кислорода с водородом. Образующиеся следы паров воды, если они мешают дальнейшему использованию водорода, удаляют осушителем. Лучше всего удалять из водорода следы кислорода и паров воды, пропуская газ через фарфоровую трубку, наполненную магниевыми или кальциевыми стружками и нагретую до 500—600 °С.

## § 2. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

**Растворы пероксида водорода.** Разбавленные растворы пероксида водорода получают в лабораториях взаимодействием кислот с пероксидами, а в промышленности — электролитическим методом.

К разбавленной серной кислоте (1 : 5 или 1 : 6) небольшими порциями при непрерывном помешивании и охлаждении при-

бавляют тщательно растертый и увлажненный пероксид бария. Температура раствора не должна подниматься выше 30—40 °С. Для определения окончания реакции из раствора берут отдельные пробы и испытывают его на присутствие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  раствором хлорида бария. После окончания разложения в растворе не должно быть также и ионов бария. Избыток ионов бария создает щелочную среду, что приводит к быстрому разложению пероксида водорода. Затем раствор отфильтровывают через плотный фильтр на воронке с отсасыванием. Поскольку сульфат бария забивает фильтр, раствор осторожно декантируют на фильтр. Для разложения пероксида бария можно применить также и фосфорную кислоту. Наличие следов фосфат-ионов стабилизирует пероксид водорода.

Концентрировать полученный раствор перегонкой нельзя, так как значительная часть пероксида водорода разлагается под влиянием примесей, имеющихся в растворе.

**Чистый пероксид водорода.** Исходным продуктом служит 30%-ный раствор пероксида водорода (пергидроль). Его перегоняют при давлении ~ 10 кПа в обычном стеклянном перегонном аппарате (на шлифах) с дистилляционной колонкой. Нагревают колбу на водяной бане при 45—50 °С и отгоняют примерно 75% взятой жидкости. В приемник перегоняется вода и некоторое количество пероксида водорода, в перегонной колбе остается 85—90%-ный пероксид водорода.

## Глава II

### ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

#### § 1. ЛИТИЙ

##### Металлический литий

Электролитом служит раствор безводного хлорида лития в безводном пиридине. Для обезвоживания хлорид прокалывают при 550—600 °С, пиридин настаивают с гидроксидом калия и с силикагелем-осушителем, а затем перегоняют. При 20 °С растворяется 11,81% хлорида лития. Электролиз проводят (рис. 6) в ванне без диафрагмы с катодом в виде железной пластинки площадью 4—5 см<sup>2</sup>, анод — угольный стержень. Плотность тока 0,2—0,3 А/0,01 м<sup>2</sup>. Напряжение на ванне зависит от расстояния между электродами и от степени обезвоживания исходных веществ. Литий получается в виде серебристо-белого слоя, плотно приставшего к катоду. Его промывают эфиром, очищают скальпелем и быстро запаивают в ампуле. Литий можно хранить также в хорошо закрытой пробирке, доверху наполненной керосином, бензином или петролевым эфиром.

## Гидрид лития

Гидрид лития  $\text{LiH}$  получают насыщением расплавленного лития водородом, при этом выделяется теплота. Ввиду того что все примеси, содержащиеся в литии, переходят в гидрид, литий нужно предварительно очистить. Для этого поверхностную пленку соскабливают ножом, кусочки лития заливают в фарфоровой чашке тщательно высушенным эфиром и отмывают их от последних следов оксидов. Затем литий пинцетом переносят в лодочку и тут же вновь заливают высушенным и перегнанным эфиром. Поскольку расплавленный литий разрушает фарфор и кварц, лодочку делают из листового железа.

При получении гидрида лития пользуются прибором, изображенным на рисунке 1. Лодочку 4 с литием, залитым эфиром, помещают в стальную трубку, которую вдвигают в фарфоровую или кварцевую трубку (реактор) 1. Через реактор пропускают ток сухого водорода до полного удаления эфира из лодочки и из прибора. Трубку медленно нагревают до  $100^\circ\text{C}$ , затем (не прекращая ток водорода) до  $600\text{--}630^\circ\text{C}$ . Гидрид лития, получаемый при этой температуре, содержит несколько меньшее количество водорода по сравнению с теоретически вычисленным. Поэтому температуру в конце процесса лучше повысить до  $700\text{--}720^\circ\text{C}$ , все время пропуская через прибор в течение двух часов медленный ток водорода. В атмосфере водорода продукт охлаждают. Гидрид лития получается в сплавленном виде.

Взаимодействие лития с неочищенным водородом приводит к загрязнению гидрида кислородом (оксидом лития) и часто сопровождается самовоспламенением металла. Поэтому для получения чистого гидрида лития водород нужно тщательно очистить от паров воды и кислорода, пропустив его через нагретые до  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  магниевые стружки (см. очистка водорода).

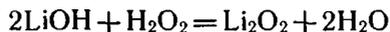
При отсутствии в лаборатории стальной трубки можно вести гидрирование лития в лодочке из мягкой стали, помещенной непосредственно в фарфоровую трубку. Однако при этом трубка быстро разрушается парами лития. Во избежание этого реакцию проводят при более низкой температуре ( $500\text{--}650^\circ\text{C}$ ), но при такой температуре насыщение водородом не бывает полным, и, как указано выше, полученный продукт по составу не соответствует теоретической формуле. Скорость поглощения водорода литием определяется температурой.

Гидрид лития получается в виде белой массы, иногда окрашенной в голубой цвет растворенным в ней металлическим литием. Более чистый продукт получается, если процесс вести так, чтобы произошла возгонка лития и конденсация образующегося гидрида в атмосфере водорода.

## Пероксид лития

Готовят насыщенный раствор гидроксида лития (2—3 г) в 95%-ном спирте, к нагретому раствору прибавляют в неболь-

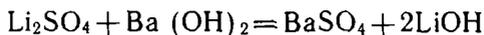
шом избытке рассчитанное количество 30%-ного раствора пероксида водорода:



С осадка осторожно сливают спирт, вновь приливают избыток спирта, нагревают до кипения и снова спирт сливают. При этом из осадка удаляются следы гидроксида лития. Осадок профильтровывают, промывают спиртом и высушивают в эксикаторе. На воздухе пероксид лития постепенно разлагается с образованием карбоната. Хранить его необходимо в запаянной ампуле.

### Гидроксид лития

Готовят насыщенные растворы из эквивалентных количеств сульфата лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Затем растворы смешивают и выпавший осадок сульфата бария отфильтровывают:



Фильтрат испытывают в отдельной пробе на полноту взаимодействия, т. е. на сульфат-ионы. При наличии непрореагировавшего сульфата лития к фильтрату прибавляют небольшое количество (несколько капель) раствора гидроксида бария. Осадок снова отфильтровывают. Если же был прилит избыток гидроксида бария (узнается в отдельной пробе реакцией на ион бария), то к фильтрату прибавляют небольшое количество сульфата лития. Фильтрат выпаривают в платиновой чашке в вакууме. Гидроксид лития дает пересыщенные растворы, и иногда только через несколько дней из раствора выпадают бесцветные игольчатые кристаллы моногидрата  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При температуре выше  $140^\circ\text{C}$  он теряет воду. Гидроксид лития получается в виде белой полупрозрачной массы; на воздухе он постепенно поглощает влагу и реагирует с оксидом углерода (IV). Хранить его нужно в плотно закрытых стекляшках или в запаянных ампулах.

### Фторид лития

К раствору соли лития (нитрат, сульфат, хлорид), помещенному в платиновую чашку или коническую колбу, покрытую изнутри парафином, приливают рассчитанное по уравнению реакции количество раствора фторида калия или аммония.

Выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровывают через платиновую или парафинированную воронку, промывают спиртом и высушивают при  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ . На воздухе фторид лития устойчив.

### Хлорид лития (кристаллогидраты и безводная соль)

Карбонат лития растворяют в фарфоровой чашке в 20—25%-ном растворе хлороводородной кислоты, взятой в некотором недостатке.

Раствор нагревают и отфильтровывают от карбоната и других

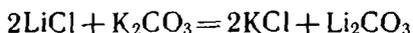
примесей в другую фарфоровую чашку. Фильтрат немного подкисляют и помещают в эксикатор над серной кислотой. Эксикатор ставят в термостат при температуре 10—15 °С, но не выше 16,2 °С. После испарения части воды выпадают кристаллы  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Их отфильтровывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и хранят в склянке с притертой пробкой или запаивают. При выпаривании раствора (не выше 90 °С) и охлаждении (не ниже 25 °С) выпадает моногидрат  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . С ним поступают, как описано выше. При выпаривании раствора в пределах 160,0—101,8 °С выпадает безводная соль.

Для получения безводной соли из кристаллогидратов их нагревают в фарфоровой чашке или тигле до температуры 400—500 °С. Обезвоживание можно вести и в стеклянной трубке в слабом токе воздуха.

Хлорид лития — белый мелкокристаллический порошок, на воздухе, притягивая влагу, расплывается. Хранить только в хорошо закрытой склянке или в запаянной ампуле.

### Карбонат лития

К насыщенному раствору хлорида, нитрата или сульфата лития прибавляют равный объем воды, а затем горячий раствор, содержащий теоретически рассчитанное количество карбоната натрия или калия:



Благодаря низкой растворимости (1,33 г при температуре 20 °С в 100 г воды) карбонат выпадает в осадок. Его отфильтровывают, 2—3 раза промывают небольшими порциями горячей воды и высушивают при 60—80 °С.

Для очистки карбонат можно перекристаллизовать. Приготовляют на холоде насыщенный раствор соли, профильтровывают его и нагревают до кипения. Растворимость при нагревании уменьшается (при 100 °С растворяется в 100 г воды 0,72 г карбоната), часть карбоната выпадает в осадок. Горячий раствор отфильтровывают, осадок промывают один раз горячей водой и высушивают при 60—80 °С. На воздухе карбонат лития устойчив.

## § 2. НАТРИЙ

### Кристаллический натрий

Работу проводят в пробирке из тугоплавкого стекла (рис. 44) длиной около 25 см, имеющей перетяжку, перед которой устанавливают вогнутый кружок из железной сетки. Отверстия ячеек должны быть не более 1 мм. 4—5 г натрия, очищенного от оксидной пленки и керосина, помещают перед сеткой и открытый конец пробирки запаивают. Затем пробирку закрепляют в гори-



Рис. 44. Получение кристаллического натрия.

зонтальном положении и нагревают в пламени горелки при 100—120 °С в течение длительного времени (несколько часов), поворачивая время от времени пробирку, пока поверхность натрия не станет блестящей. После этого пробирку переводят в вертикальное положение и расплавленный натрий переливают через отверстия сетки в другой конец пробирки. Примеси при этом остаются на сетке. В узком конце пробирки ничего не должно оставаться. Затем конец пробирки отпаивают по месту перетяжки. В такой пробирке натрий можно хранить.

Для получения натрия в кристаллическом виде его расплавляют и, когда он частично остынет, пробирку постепенно переворачивают, чтобы слить расплавленный натрий с застывшего. Застывшая часть натрия имеет на поверхности кристаллическую структуру. Если кристаллы плохо выражены, то операцию нужно повторить.

### **Натрий без оксидной пленки**

Осушенный фильтровальной бумагой и очищенный скальпелем от оксидной пленки кусочек натрия (1—2 г) помещают в пробирку. Натрий прижимают другой пробиркой, вставленной в первую. Расстояние между внутренней стороной стенки первой пробирки и наружной стороной стенки внутренней пробирки должно быть небольшим, около 1—3 мм. Пробирку нагревают, и, как только натрий расплавится, он растекается между стенками пробирки. Если стекло пробирки одного сорта, то ее можно запаять. В такой запаянной ампуле блестящая поверхность натрия сохраняется годами. Можно также края пробирок залить менделеевской замазкой или эпоксидной смолой.

### **Гидрид натрия**

Металлический натрий очищают от оксидов в чашке с эфиром, быстро помещают в стальной или в фарфоровой лодочке в первое колено трехколенной трубки из тугоплавкого стекла (рис. 1, 2) и водородом вытесняют из прибора воздух. Затем трубку в месте, где помещена лодочка, нагревают до температуры 450—500 °С в медленном токе водорода. Водород предварительно хорошо очищают. Образующийся гидрид постепенно конденсируется в виде белого налета на более холодной части трубки. Когда соберется необходимое количество гидрида, трубку охлаждают в токе водорода и серединную часть ее запаивают по перетяжкам. Описанный способ очень трудоемкий. Гидрида получается мало вследствие небольшой скорости реакции и низкой упругости его пара. Почти весь натрий остается в лодочке. Этот натрий тоже поглощает водород, но количество водорода в нем значительно меньше теоретически рассчитанного. Гидрид натрия  $\text{NaN}$  — белый порошок, иногда с сероватым оттенком. На воздухе нестойк. Хранить его следует в запаянной ампуле.

## Оксид натрия

Оксид натрия получают взаимодействием гранулированного или нарезанного на кусочки натрия с едким натром. Для получения гранулированного натрия его плавят в колбе под слоем ксилола и непрерывно взбалтывают до затвердения. Ксилол сливают, а металл высушивают фильтровальной бумагой. Отвешивают необходимое количество гидроксида натрия и металлического натрия и смешивают. Смесь помещают в лодочку, сделанную из никелевой жести или листовой стали, и прокачивают в трубчатой печи при температуре 300—320 °С в вакууме, при остаточном давлении не более 10 кПа. Такое разрежение можно создать водоструйным насосом. Водород откачивают через газоотводную трубку, вставленную в одно из отверстий трубки для гидрирования. В продукте всегда имеется небольшая примесь карбоната натрия. Однако, чем быстрее приготовлена исходная смесь, тем меньше примесей в продукте. Если смесь отвешена недостаточно точно, то в продукте будет находиться или натрий, или гидроксид натрия.

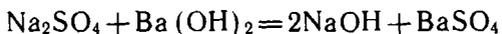
Хранить продукт нужно в отсутствие оксида углерода (IV) и влаги. Поэтому после окончания реакции его быстро переносят в стеклянную ампулу, заполняют ее сухим азотом, а затем запаивают. Оксид натрия — порошок белого цвета, гигроскопичен.

## Пероксид натрия

2—3 г натрия, очищенного от оксидной пленки, помещают в фарфоровой или платиновой лодочке в трубку из тугоплавкого стекла, закрывают ее пробками с отверстиями. Трубку нагревают сначала до температуры 100—150 °С. При этом образуется оксид натрия с переменным количеством пероксида. Затем пробки вынимают и трубку нагревают до 250 °С в течение 10—15 мин при свободном доступе осушенного воздуха. Продукт охлаждают и лодочку вынимают. Пероксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  имеет желтоватый цвет, на воздухе постепенно разлагается. Хранить его нужно в плотно закрытой склянке или запаянной ампуле.

## Гидроксид натрия

Готовят насыщенный раствор сульфата натрия, содержащий 15—20 г соли. Раствор смешивают с эквивалентным количеством раствора гидроксида бария:



Осадок отфильтровывают и фильтрат, не содержащий ионов бария и сульфат-ионов, выпаривают в платиновой, никелевой или серебряной чашке до получения гидроксида в сухом виде. Во время выпаривания на воздухе гидроксид натрия может поглощать оксид углерода (IV), поэтому желательно чашку прикрыть неплотно крышкой, под которую во время выпаривания следует пропускать кислород или азот.

Гидроксид натрия можно также получить, добавляя (при взбалтывании) к раствору карбоната пасту, приготовленную из гидроксида кальция (в некотором избытке). Раствор отфильтровывают, из фильтрата удаляют ионы кальция карбонатом натрия, а затем выпаривают. Для более полного удаления ионов кальция к прозрачному фильтрату добавляют по каплям разбавленный раствор оксалата натрия до прекращения выпадения осадка. Если же осадок не выпадает, то к отдельной пробе фильтрата по каплям добавляют раствор гидроксида бария. Если осадок выпадает, то для удаления примеси карбоната натрия гидроксид бария добавляют ко всему раствору. Осадки отфильтровывают и фильтрат выпаривают до получения твердого гидроксида натрия (см. выше). Хранят гидроксид натрия в хорошо закрытой склянке.

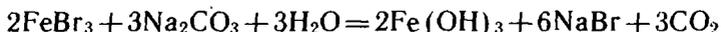
### Хлорид натрия (очистка)

Насыщенный раствор хлорида натрия фильтруют и к фильтрату прибавляют равный объем концентрированной хлороводородной кислоты. Затем в раствор пропускают хлороводород до насыщения. Хлорид натрия, нерастворимый в хлороводородной кислоте, выпадает в осадок. Его отфильтровывают, промывают небольшим количеством концентрированной хлороводородной кислоты и один раз холодной водой, а затем высушивают при температуре 60—80 °С.

### Бромид натрия

В конической колбе к 40 мас. ч. воды добавляют 5 мас. ч. порошкообразного железа, а затем отдельными порциями при взбалтывании добавляют 9,6 мас. ч. брома.

Бром добавляют из капельной воронки, конец которой касается дна колбы. При этом происходит некоторое разогревание раствора, и колбу следует время от времени охлаждать водой. Раствор профильтровывают и к фильтрату для получения бромида трехвалентного железа еще добавляют 3,2 мас. ч. брома. Раствор нагревают до слабого кипения и приливают к нему отдельными порциями раствор, содержащий 23,2 мас. ч. соды в 100 мас. ч. горячей воды:

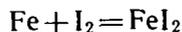


Жидкость продолжают нагревать еще в течение 10—15 мин и дают отстояться гидроксиду железа (III). Раствор над осадком должен иметь слабощелочную реакцию (испытание в отдельной пробе). В ином случае следует прилить еще небольшое количество раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и прокипятить в течение 5—10 мин. Затем раствор отфильтровывают, осадок гидроксида промывают горячей водой и фильтрат выпаривают до начала кристаллизации. При температуре 30 °С выпадает безводная соль, а при более низкой температуре — двуводный кристаллогидрат. Осадок отфильтровывают и высушивают при температуре 110—120 °С.

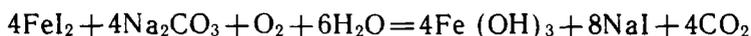
Ввиду некоторой гигроскопичности соль хранят в хорошо закрытой склянке или в запаянной ампуле.

### Иодид натрия

В конической колбе составляют смесь из 1 мас. ч. порошкообразного железа и 8 мас. ч. воды. К ней добавляют небольшими порциями при взбалтывании 3 мас. ч. иода:



Если смесь сильно разогреется, то ее нужно охладить, поместив колбу в холодную воду. После растворения большей части железа раствор отфильтровывают, фильтрат нагревают и к нему добавляют отдельными порциями до слабощелочной реакции горячий, почти насыщенный раствор соды, содержащий теоретически рассчитанное количество карбоната:



Раствор кипятят в течение 10—15 мин и после отстаивания испытывают прозрачный раствор, который должен иметь слабощелочную реакцию. В ином случае в него добавляют небольшое количество раствора карбоната натрия и еще раз кипятят 5—7 мин. Раствор отфильтровывают, выпаривают, кристаллизуют и вновь отфильтровывают. Поскольку выше температуры 40 °С соль кристаллизуется в безводном состоянии, а ниже — в виде двуводного кристаллогидрата, по данной методике получается смесь веществ. Ввиду сильной растворимости продукт не промывают, а отсасывают и высушивают при температуре 110—120 °С.

Соль гигроскопична, хранят ее в хорошо закрытой склянке или в запаянной ампуле.

### Сульфид натрия (девятиводный кристаллогидрат и безводная соль)

Через насыщенный раствор гидроксида натрия объемом 5—10 мл длительное время пропускают ток сероводорода (*тяга!*). Вначале из раствора выпадают игольчатые кристаллы — продукт соединения сульфида натрия с гидроксидом натрия. Сероводород пропускают до полного растворения кристаллов и раствор оставляют кристаллизоваться над серной кислотой:



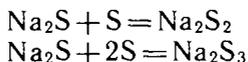
Через несколько дней из раствора выпадают бесцветные кристаллы  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Их отсасывают, высушивают между листами фильтровальной бумаги. Вследствие гигроскопичности продукт хранят в склянке, плотно закрытой корковой или резиновой пробкой.

## Дисульфид, трисульфид натрия

В стеклянную пробирку для запаивания (рис. 45) помещают несколько граммов обезвоженного сульфида натрия, пробирку закрывают пробкой и взвешивают (предварительно взвешивают пробирку с пробкой). Исходя из массы сульфида натрия, рассчитывают необходимое количество серы в соответствии с уравнениями реакций:



Рис. 45. Получение сульфида натрия

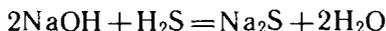


Серу пересыпают в пробирку и запаивают ее (лучше под вакуумом). Для проведения реакции смесь собирают постукиванием в конец пробирки и нагревают до расплавления и получения однородной массы. При перегреве пробирка может расплавиться.

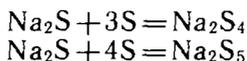
Во влажном воздухе полученные вещества постепенно окисляются и разлагаются, поэтому их сохраняют в запаянной ампуле.

### Тетрасульфид натрия (октагидрат), пентасульфид натрия (пентагидрат)

8 г гидроксида натрия растворяют по возможности в небольшом количестве этилового спирта, делят раствор на две части и насыщают одну из них сероводородом:



Затем растворы смешивают, добавляют к смеси 12,8 г серы и все нагревают при взбалтывании до растворения серы:



В закрытой колбе через несколько дней выпадают кристаллы  $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Их отфильтровывают, промывают небольшим количеством эфира и также запаивают в пробирке.

Полученные вещества имеют темно-оранжевую окраску. На воздухе они постепенно разлагаются.

### Раствор гипохлорита натрия (полуводная соль)

Растворяют 1 мас. ч. гидроксида натрия в 3 мас. ч. холодной воды. Через раствор, взвешенный вместе с колбой (предварительно тоже взвешенной), при охлаждении до  $-10^\circ\text{C}$  пропускают ток хлора, пока масса не увеличится на  $\frac{1}{5}$ :

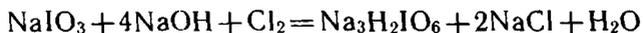


Полученный раствор гипохлорита натрия  $\text{NaClO}$  в случае надобности фильтруют через стеклянную вату и хранят в темном

прохладном месте. Для получения кристаллического гипохлорита натрия  $\text{NaClO} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  в раствор, приготовленный из 9 г гидроксида натрия и 10 г воды, охлаждаемой льдом, пропускают хлор до образования кашицеобразной массы. За ходом реакции следят по массе реакционной смеси. После того как привес составит 6,5—7 г, прекращают пропускать хлор, а выпавшую соль быстро отфильтровывают через воронку с пористой стеклянной пластинкой, охлаждаемую льдом с хлоридом натрия. Это необходимо делать, чтобы предупредить образование хлорида и хлората натрия. Для кристаллизации раствор гипохлорита отфильтровывают, фильтрат охлаждают до температуры  $-30-40^\circ\text{C}$  смесью сухого льда с эфиром. Полностью затвердевшую массу отсасывают на стеклянном фильтре, охлаждаемом льдом с хлоридом натрия, и запаивают. При температуре  $18^\circ\text{C}$  соль плавится в своей кристаллизационной воде.

### Дигидроортопериодат натрия

В теплой воде растворяют 15,61 г иодата натрия и 14 г гидроксида натрия. Через горячий раствор пропускают хлор. Реакцию заканчивают, когда щелочь будет нейтрализована:

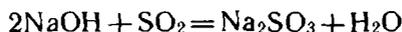


Раствор немного подщелачивают для перевода частично образующегося  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$  в менее растворимый  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ . Смесью охлаждают и выделившийся осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают при температуре не выше  $110^\circ\text{C}$ .

По другому методу в 200 мл воды растворяют 10 г  $\text{NaIO}_3$  и 26,4 г  $\text{NaOH}$ . Раствор нагревают до температуры  $80^\circ\text{C}$  и при этой температуре добавляют при перемешивании или взбалтывании 8 мл брома из капельной воронки небольшими порциями, по 1 мл. Конец воронки должен заканчиваться у дна колбы. После выпадения осадка жидкость сливают и к ней добавляют оставшийся бром. Затем обе порции с осадками объединяют, отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр, промывают холодной водой и высушивают.

### Сульфит натрия (гептагидрат)

Через концентрированный раствор щелочи, налитый в коническую колбу, пропускают оксид серы (IV) до нейтральной реакции:



Выпавший осадок  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  отсасывают, сушат между листами фильтровальной бумаги или на глиняных тарелках. На воздухе соль может постепенно окисляться и выветриваться. При этом бесцветные кристаллы соли постепенно мутнеют. Хранить ее следует в закрытой склянке или в запаянной ампуле.

## Тиосульфат натрия (пентагидрат)

В 200 мас. ч. воды растворяют 100 мас. ч. сульфита натрия, к раствору добавляют 14 мас. ч. серного цвета или тонкорастертой серы, их смесь длительное время кипятят до растворения большей части серы:

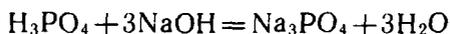


Затем раствор отфильтровывают от серы и фильтрат оставляют кристаллизоваться в эксикаторе над серной кислотой или кристаллизуют при осторожном выпаривании (не выше 50 °С). Соль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  можно выделить из раствора спиртом.

На воздухе тиосульфат выветривается. Хранить его следует в хорошо закрытой склянке или в запаянной ампуле.

## Фосфат натрия (кристаллогидраты)

Фосфат натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  готовят нейтрализацией гидрофосфата  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  или фосфорной кислоты гидроксидом натрия и карбонатом натрия. Для проведения реакции лучше брать концентрированную фосфорную кислоту. Сначала ее нейтрализуют карбонатом натрия, прибавляя его небольшими порциями при взбалтывании до слабощелочной реакции, а затем добавляют в небольшом избытке разбавленный раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции:



Раствор нагревают до кипения, отфильтровывают от возможных примесей и упаривают при температуре не выше 70 °С до появления кристаллов. После того как раствор остынет, отсасывают выпавшие кристаллы, отжимают их между листами фильтровальной бумаги и высушивают при комнатной температуре. Фосфат натрия на воздухе выветривается, при 73,4 °С он растворяется в своей кристаллизационной воде.

Полугидрат  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется из раствора фосфата при температуре кипения. Кристаллы отфильтровывают через воронку для горячего фильтрования и сушат при температуре 121 °С.

Гексагидрат  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуют из горячего (86 °С) раствора тринатрийфосфата.

Октагидрат  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  готовят из раствора фосфата, содержащего соответствующее октагидрату количество воды. Горячий раствор энергично перемешивают (при помощи механической мешалки) и охлаждают до тех пор, пока он полностью не закристаллизуется. Затем кристаллы сушат на воздухе.

Все гидраты фосфата натрия — белые кристаллические порошки. Хранить их следует в плотно закрытых склянках.

## Гипофосфит натрия

Гипофосфит натрия — один из сильнейших восстановителей. Он применяется главным образом для химического никелирования металлических изделий, а в некоторых случаях и пластмасс. В промышленности гипофосфиты получают при взаимодействии белого фосфора со щелочами. В лабораторных условиях можно воспользоваться также и красным фосфором.

Отвешивают 90 г красного фосфора, 20 г гидроксида натрия и к смеси добавляют 100 мл воды. Смесь кипятят в течение 1 ч:



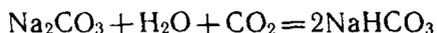
*Кипячение нужно проводить обязательно под тягой, так как фосфористый водород (фосфин) является ядовитым веществом! Но на воздухе он сгорает. В реакцию вступает только часть фосфора. Не вступивший в реакцию фосфор отфильтровывают, промывают один раз водой. Фильтрат содержит около 20—25 г гипофосфита натрия (калия) и 10—15 г фосфита натрия (калия). Длительность кипячения мало повышает выход гипофосфита, но увеличивает содержание фосфита натрия. Полученный раствор можно непосредственно использовать для химического никелирования, кобальтирования, серебрения и т. д., так как фосфит натрия не мешает процессу.*

Для очистки гипофосфита натрия к раствору добавляют 12—13 г гидроксида кальция, раствор взбалтывают и после отстаивания отфильтровывают фосфит кальция. Фильтрат в отдельной пробе испытывают на полноту осаждения, добавляя раствор гидроксида кальция. Если выпадает осадок, то к фильтрату еще добавляют небольшое количество гидроксида кальция и осадок отфильтровывают. Фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке при температуре 70—80 °С до появления первых кристаллов, охлаждают, отфильтровывают гипофосфит  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  и без промывания высушивают. При температуре 25 °С в 100 г воды растворяется около 100 г соли, а при 100 °С — около 667 г. Соль может содержать небольшую примесь гипофосфита кальция или фосфита натрия.

Фосфор, не вступивший в реакцию, промывают 4—5 раз водой и высушивают на воздухе. Он пригоден для лабораторных целей и для повторного приготовления гипофосфита натрия.

## Гидрокарбонат натрия

В конической колбе готовят раствор, содержащий 1 мас. ч. карбоната натрия и 2 мас. ч. воды. Раствор фильтруют (в случае необходимости) и пропускают через него оксид углерода (IV):



Трубка диаметром 1—1,5 см, подводящая оксид углерода (IV), должна оканчиваться у дна колбы, чтобы ее конец не забивался гидрокарбонатом натрия. Выпавший осадок гидро-

карбоната натрия переносят с помощью шпателя на фильтр, отсасывают и промывают небольшим количеством холодной воды для удаления примеси карбоната натрия. Высушивают между листами фильтровальной бумаги. На воздухе соль устойчива.

### **Тетраборат натрия (безводная соль, кристаллогидрат)**

Тетраборат натрия известен в безводном состоянии (безводная бура), а также в виде гидратов: декагидрата, пентагидрата и тетрагидрата.

**Бура безводная.** Кристаллогидрат, например декагидрат, обезвоживают в фарфоровой чашке, постепенно повышая температуру до 400 °С. При этом наблюдается довольно сильное вспучивание массы. Чтобы соль не вытекала из чашки, ее принимают время от времени пестиком или стеклянной палочкой. Постепенно температуру повышают до 600—650 °С. При этой температуре в течение непродолжительного времени бура из аморфного состояния переходит в кристаллическое.

Сплавленную буру получают плавлением обезвоженной буры в платиновой чашке. При быстром охлаждении бура получается в стекловидной форме, при медленном охлаждении с одновременным помешиванием или внесении затравки — β-форма с температурой плавления 738 °С. При самопроизвольном медленном охлаждении получается α-форма с температурой плавления 710 °С или γ-форма с температурой плавления 663 °С, а иногда смесь двух форм.

**Декагидрат  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .** Для перекристаллизации продукта буру растворяют до насыщения в воде при температуре не выше 58 °С. Если раствор содержит примеси, его быстро фильтруют и фильтрат охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе на фильтровальной бумаге. Однако бура может поглощать небольшое количество оксида углерода (IV). Для получения совершенно чистого продукта соль перекристаллизовывают три раза и продукт высушивают в эксикаторе.

**Пентагидрат  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**  (ювелирная бура) получают выпариванием на водяной бане при температуре 65—70 °С насыщенного раствора буры, приготовленного при 90 °С.

## **§ 3. КАЛИЙ**

### **Кристаллический калий и калий без оксидной пленки**

Работу проводят так же, как и с натрием (см. § 2).

### **Очистка калия перегонкой**

Простейший прибор, в котором можно осуществить перегонку, — длинная пробирка с двумя небольшими перетяжками (рис. 13, Г). Пробирку с 5—6 г очищенного калия соединяют с вакуумным насосом, создающим разрежение не менее 10 кПа.

Расположив пробирку горизонтально и создав в ней вакуум, нагревают до температуры 350—400 °С. После возгонки калия во второе колено пробора его под вакуумом запаивают.

Калий благодаря меньшей активности к кислороду по сравнению с натрием и особенно литием можно перегонять в установках из обычного стекла.

### Гидрид калия

Гидрид калия получают в трехколенной трубке (рис. 2). Очищенный от оксидной пленки калий «оттирают» стеклянной палочкой с резиновым наконечником в чашечке с диэтиловым или петролевым эфиром и помещают в первое колено трубки. Трехколенную трубку закрывают пробкой с газоотводной Г-образной трубкой, конец которой на небольшую глубину опущен в стаканчик с ртутью или минеральным маслом. Воздух из трубки вытесняют чистейшим водородом, не содержащим кислорода и паров воды. После испарения эфира трубку, где помещен калий, нагревают в слабом токе водорода до температуры 250 °С. Калий медленно испаряется и конденсируется в виде гидрида во втором колене трубки. После охлаждения гидрид калия запаивают в трубке. Оставшийся калий также насыщен водородом. Его тоже запаивают. Гидрид калия на воздухе вспыхивает.

### Оксид и пероксид калия

Оксид калия получают в трубке (рис. 46), имеющей изгибы и перетяжки. 3—4 г калия очищают от покрывающей его корки и помещают в первое колено трубки. Перед суженным отверстием трубки устанавливают мелкую железную, никелевую или медную сетку. Предварительно воздух из трубки вытесняют чистым азотом или аргоном. Затем калий расплавляют и, несколько наклонив трубку, расплавленный калий переводят во второе колено трубки. Оксиды, карбонаты и другие примеси остаются на металлической сетке. Затем над расплавленным калием пропускают слабый ток кислорода, который предварительно осушают в колонке с оксидом фосфора (V). Получается по внешнему виду пористая, отчасти блестящая масса, состоящая из оксида калия и пропитывающего ее металлического калия. Затем кислород вытесняют азотом и полученную смесь веществ нагревают в слабом токе азота до температуры 400 °С. При этом калий, не вступивший в реакцию, отгоняют в третье колено трубки. После охлаждения трубки в слабом токе азота второе колено, содержащее оксид калия, запаивают. На воздухе оксид калия переходит в гидроксид и карбонат.



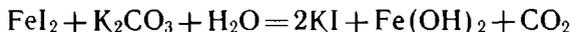
Рис. 46. Получение оксида калия.

При пропускании избытка кислорода получается пероксид калия.

### Иодид калия

В коническую колбу помещают 15 мас. ч. железных опилок или порошкообразного железа и 100 мас. ч. воды. К смеси отдельными порциями при взбалтывании добавляют 50 мас. ч. иода.

Раствор кипятят и к горячему раствору приливают 25 мас. ч. карбоната калия, растворенного в 100 мас. ч. воды:

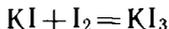


Раствор кипятят (для окисления железа), через некоторое время отфильтровывают небольшую пробу и испытывают ее на наличие ионов железа. При их отсутствии в горячий раствор прибавляют еще некоторое количество карбоната калия. Полноту осаждения железа можно также контролировать по значению рН раствора (карбонат калия прибавляют до слабощелочной реакции).

Выпавший осадок гидроксида железа (III) отфильтровывают, промывают 1—2 раза водой и фильтрат выпаривают до выпадения осадка иодида калия. Раствор охлаждают, осадок иодида калия отсасывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги или в сушильном шкафу. Иодид калия на воздухе устойчив.

### Триодид калия

В насыщенный при температуре 25—30 °С раствор иодида калия добавляют при взбалтывании иод до насыщения:



Затем смесь охлаждают до температуры 0 °С. Выпавшие темно-бурые призматические кристаллы  $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отсасывают через воронку с пористым стеклянным фильтром, сушат между листами фильтровальной бумаги и сразу же переносят в склянку с притертой пробкой или запаивают. Если при охлаждении кристаллы не выпадают, раствор для концентрирования помещают в эксикатор с серной кислотой. Триодид гигроскопичен, плавится при температуре 31 °С, при 225 °С полностью разлагается с выделением иода и образованием иодида калия.

### Феррат калия

**Водный раствор.** Смешивают 1 мас. ч. порошкообразного свежевосстановленного железа и 1,8—2 мас. ч. сухой соли  $\text{KNO}_3$ . Смесь помещают в виде горки на железный лист. Сверху помещают небольшое количество зажигательной смеси из порошкообразного железа и нитрата калия, взятых в соотношении 1:1, поджигают горелкой или лентой магния. Реакция

протекает бурно, с разбрасыванием раскаленных частиц (*тяги, очки!*). Для приготовления раствора феррата калия полученную смесь растирают и добавляют к ней пятикратное количество сильно охлажденной воды. Смесь взбалтывают и отфильтровывают от непрореагировавшего железа и гидроксида железа (III). Раствор служит для получения различных нерастворимых ферратов.

**Твердая соль.** 3 мас. ч. гидроксида натрия растворяют в 7,5 мас. ч. воды и через раствор при охлаждении пропускают хлор, чтобы привес раствора составил 18—19%. Затем к раствору добавляют при взбалтывании 7 мас. ч. измельченного гидроксида натрия. Раствор охлаждают до температуры 20 °С и выпавший осадок соли отфильтровывают. К раствору (фильтрату) гипохлорита натрия добавляют отдельными порциями при взбалтывании 25 мас. ч.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . К раствору феррата натрия для осаждения прибавляют отдельными порциями 15 мас. ч. насыщенного при температуре 30 °С раствора гидроксида калия. Раствор все время перемешивают и охлаждают. Выпавший кристаллический осадок феррата калия  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  промывают эфиром на стеклянном фильтре и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Для очистки соль перекристаллизовывают. Ее растворяют при непрерывном взбалтывании в охлажденном растворе гидроксида калия,  $c(\text{KOH}) = 3—4$  моль/л, профильтровывают и фильтрат переливают в равный объем концентрированного охлажденного раствора гидроксида калия. Выпавший осадок отсасывают на фильтре, промывают спиртом, эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе.

### Перхлорат калия

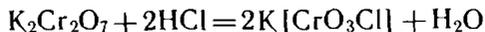
Навеску чистого хлората калия нагревают в фарфоровом тигле до расплавления и выдерживают расплав при этой температуре в течение 15 мин:



Если исходная соль содержит следы оксидов металлов, то она разлагается с выделением кислорода. По мере прохождения реакции расплав застывает. Застывшую соль измельчают и выдерживают при взбалтывании с 200-кратным (от массы соли) количеством воды. Затем перхлорат калия отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают при температуре 40—60 °С. На воздухе соль устойчива.

### Хлорохромат калия

25 г порошкообразного дихромата калия растворяют в 55 мл хлороводородной кислоты, разбавленной в отношении 1:1 и нагретой до температуры 70 °С:



Горячий раствор профильтровывают, через 0,5—1 ч осадок отсасывают и высушивают в вакуум-эксикаторе или на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Для очистки соль перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. На воздухе соль устойчива.

### Хлорат калия

В стакане или в широкой пробирке при нагревании растворяют 50 г карбоната калия в 35 мл воды. Раствор нагревают до слабого кипения и пропускают через него слабый ток хлора до исчезновения карбонат-иона (проба с хлороводородной кислотой):



По мере испарения воды ее следует добавлять до первоначального уровня. После окончания реакции раствор разбавляют до 100—150 мл и в горячем виде профильтровывают. Для кристаллизации раствор выпаривают при температуре 70—80 °С до появления первых кристаллов и охлаждают.

Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают при температуре 50—60 °С. Соль содержит в виде примеси хлорид калия. Для очистки ее перекристаллизовывают.

### Бромат калия

Навеску гидроксида калия растворяют в конической колбе в равном количестве воды и по каплям (из закрытой капельной воронки) прибавляют при взбалтывании бром, взятый в соответствии с уравнением реакции:



При небольшом избытке брома раствор окрашен в желтый цвет. Его кипятят, охлаждают и выпавший осадок, состоящий из бромата и бромиды калия, отсасывают под вакуумом. Влажную соль для очистки растворяют в кипящей воде, взятой в двойном количестве от массы гидроксида калия. После охлаждения перекристаллизованную соль отфильтровывают, промывают один раз небольшим количеством холодной воды и высушивают. На воздухе бромат калия устойчив.

### Периодат калия

Смесь из 15 мас. ч. иодата калия и 17 мас. ч. гидроксида калия растворяют в минимальном количестве горячей воды. Через горячий раствор по широкой трубке пропускают хлор до выпадения обильного кристаллического осадка:



Осадок периодата отфильтровывают, промывают холодной

водой и высушивают при температуре 50—80 °С. На воздухе соль устойчива.

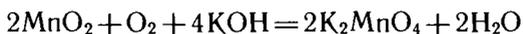
### Манганат калия

В конической колбе кипятят 10 г перманганата калия, 30 г гидроксида калия в 50 мл воды:



Выкипающую воду возмещают приливанием соответствующей порции воды. После того как раствор приобретет зеленую окраску, его сильно охлаждают. Темно-зеленые кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодного раствора гидроксида калия,  $c(\text{KOH}) = 1$  моль/л, и высушивают в эксикаторе над серной кислотой или оксидом фосфора (V). На воздухе сухая соль относительно устойчива.

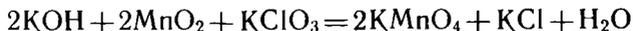
По другому методу в железном или фарфоровом тигле сплавляют 8 мас. ч. оксида марганца (IV) и 14 мас. ч. гидроксида калия (его берут в некотором избытке) при температуре около 600 °С в течение 1—1,5 ч:



После охлаждения продукта тигель помещают в фарфоровую чашку, заливают водой и кипятят, чтобы большая часть продукта растворилась. Раствор профильтровывают, фильтрат синезеленого цвета выпаривают до вязкой консистенции и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством раствора гидроксида калия,  $c(\text{KOH}) = 1$  моль/л, и высушивают.

### Перманганат калия

В железном тигле емкостью около 100 мл сплавляют 40 г едкого кали с 20 г хлората калия  $\text{KClO}_3$ . Расплавленную окислительную смесь несколько охлаждают и в нее вносят по частям 40 г чистого оксида марганца (IV), перемешивая расплав толстой железной проволокой:



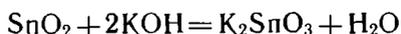
Оксид марганца (IV) не должен содержать органических примесей, так как с хлоратом калия он дает взрывчатую смесь. Реакционную смесь нагревают до температуры темно-красного каления. *(Работу по сплавлению смеси следует проводить под тягой; глаза необходимо защищать очками!)* Остывший тигель помещают в фарфоровую чашку, приливают в нее 500 мл воды, после того как масса отстанет от стенок тигля, его вынимают из чашки и в раствор при нагревании пропускают сильный ток оксида углерода (IV). Затем раствор фильтруют через стеклянный фильтр и упаривают до половины объема, все время пропуская в раствор оксид углерода (IV). Раствор снова фильтруют, фильтрат упаривают до начала кристаллизации перманганата

ната и оставляют кристаллизоваться. Кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством воды и сушат на воздухе. Из маточного раствора можно выделить дополнительное количество кристаллов, однако они будут загрязнены хлоридом калия. Для очистки полученный продукт перекристаллизовывают.

По другому методу сначала готовят в конической колбе насыщенный профильтрованный раствор манганата калия (см. выше), через который пропускают хлор до полного исчезновения зеленой окраски манганата и появления типичной окраски раствора перманганата. Раствор нагревают, профильтровывают через фильтр с пористой стеклянной пластинкой для отделения возможной взвеси оксида марганца (IV) и выпаривают в фарфоровой чашке до выпадения кристаллов. Раствор охлаждают, мелкокристаллический осадок перманганата отфильтровывают и высушивают на воздухе. Перманганат калия  $KMnO_4$  темно-фиолетового цвета, на воздухе устойчив.

#### **Гексагидроксоаннат (IV) калия**

В серебряном или никелевом тигле или чашке расплавляют 8 мас. ч. гидроксида калия и в расплав отдельными порциями при перемешивании вносят 3 мас. ч. оксида олова (IV):

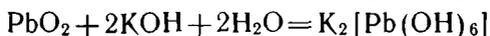


Массу некоторое время выдерживают в расплавленном состоянии, затем охлаждают и растворяют в небольшом количестве горячей воды. Раствор профильтровывают и фильтрат помещают для кристаллизации в вакуум-эксикатор над серной кислотой.

Гексагидроксоаннат (IV) калия  $K_2[Sn(OH)_6]$  получается в виде бесцветной или белой кристаллической массы. Хранить его следует в хорошо закрытой склянке или в запаянной ампуле, так как на воздухе он разлагается оксидом углерода (IV).

#### **Гексагидроксоплюмбат (IV) калия**

В серебряном или никелевом тигле или чашке при нагревании растворяют 50 г гидроксида калия в 50 мл воды. В горячий раствор отдельными порциями при помешивании и нагревании вносят оксид свинца (IV) до прекращения его растворения в щелочи:



Растворение идет быстрее, когда используется свежеприготовленный влажный оксид свинца (IV). Нужно следить, чтобы вода не выкипала, поэтому ее постоянно добавляют. К полученной смеси приливают небольшое количество воды для растворения осадка плюмбата и раствор фильтруют. Для кристаллизации его помещают в вакуум-эксикатор над серной кислотой. Выпавший бесцветный порошок отсасывают, промывают абсолютным спиртом и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Желтоватая окраска указывает на примесь плюмбата свинца,

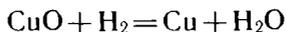
который может образоваться за счет высокой температуры раствора.

Гексагидроксоплюмбат (IV) калия  $K_2[Pb(OH)_6]$  легко разлагается оксидом углерода (IV), поэтому хранить его следует в хорошо закрытой склянке или в запаянной ампуле.

#### § 4. МЕДЬ

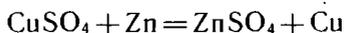
##### Медь

**Медь из оксида меди.** Нитрат меди (II) перекристаллизовывают, высушивают и прокаливают при температуре 800—850 °С до удаления оксидов азота. Полученный оксид меди (II) помещают в трубчатую печь в лодочке и восстанавливают водородом при температуре 250—300 °С (рис. 1):



Восстановление можно вести непосредственно в стеклянной трубке (рис. 2) и там же запаять медь. Она получается в виде мелкодисперсного порошка розового цвета. При более высоких температурах, например при 800—900 °С, медь спекается и получается в виде губки.

**Медь из растворов ее солей.** В концентрированный раствор сульфата меди (II) помещают в избытке цинк в виде палочек, кусочков или пыли:



После обесцвечивания раствора его сливают, заливают осадок меди с остатками цинка разбавленной хлороводородной или серной кислотой, нагретой до температуры 60—70 °С. При этом цинк растворяется. Медь переносят на фильтр, промывают разбавленной хлороводородной кислотой, водой, а затем этанолом. Сушат при температуре 40—50 °С. Для реакции замещения можно воспользоваться также железом или алюминием в виде порошка или пластинок. Во всех случаях полученную порошкообразную медь обрабатывают хлороводородной кислотой для удаления возможной примеси восстановителя, промывают кислотой, водой, спиртом и высушивают.

##### Электролитическая порошкообразная медь

Используют электролит, содержащий сульфат меди (II) в количестве 5—10 г/л в расчете на медь и 130—150 г/л серной кислоты. Температура электролита 30—60 °С. Анодом является медная пластинка, катодом — листовая медь. Их площадь в лабораторных условиях небольшая — 10—20 см<sup>2</sup>. Электролиз проводят, как описано в главе III (§ 1). Плотность тока 14—18 А/дм<sup>2</sup>. Напряжение на электродах составляет 5—10 В и зависит от расстояния между электродами. Выход по току составляет 91—93%. Для удаления порошка меди отключают электрический ток, катод осторожно вынимают из ванны, помещают в стакан с дистиллиро-

ванной водой; еще раз промывают, удаляют медь с катода и высушивают его. Для предупреждения незначительного окисления медь следует промыть этанолом и эфиром.

### Оксид меди (II)

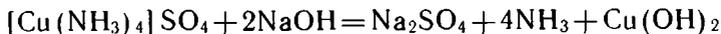
Нитрат меди (II) нагревают в сушильном шкафу при температуре 120 °С, медленно повышая температуру. Полученный рыхлый порошок основной соли прокаливают при температуре 800—850 °С до удаления оксида азота (IV). *Тяга!*



Основную часть оксида азота (IV) можно удалить, прокаливая нитрат меди под тягой в пламени газовой горелки, а затем в муфельной печи. Оксид меди (II) можно также получить прокаливанием при температуре 600—700 °С хорошо отмытого от посторонних анионов гидроксида меди. Начиная с 900—950 °С, оксид меди (II) частично разлагается на оксид меди (I) и кислород. На воздухе оксид меди (II) устойчив.

### Гидроксид меди (II)

К насыщенному раствору медного купороса, нагретому до температуры 70 °С, наливают 10%-ный раствор аммиака до появления интенсивно-синего окрашивания. Раствор профильтровывают и к охлажденной смеси добавляют по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка:



Его отфильтровывают, промывают теплой водой и сушат в вакууме или над серной кислотой.

По другому методу к кипящему раствору сульфата меди (II) отдельными порциями добавляют раствор аммиака до образования зеленого осадка. Затем к нему при взбалтывании прибавляют по каплям аммиак до тех пор, пока осадок не приобретет синюю окраску. Полученный мелкокристаллический осадок основного сульфата меди (II) отфильтровывают, тщательно промывают водой и заливают 10—15%-ным раствором гидроксида натрия. Затем его отфильтровывают, промывают водой (проба с фенолфталеином) и сушат в вакууме или в эксикаторе.

### Оксид меди (I)

Оксид меди (I) можно получить нагреванием (при постепенном повышении температуры) смеси оксида меди (II) с металлической медью, взятых в стехиометрических количествах:



Исходные вещества — свежевосстановленную порошкообразную медь и прокаленный при температуре 400—500 °С оксид меди (II) — тщательно перемешивают, растирают в фарфоровой ступке, помещают в фарфоровую лодочку и прокаливают в фар-

форовой или кварцевой трубке под вакуумом при температуре 800—900 °С в течение 4 ч в трубчатой печи.

Прокаливание можно вести также в кварцевой ампуле. После наполнения ампулы смесью ее закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Трубка имеет стеклянный кран, соединяющий систему с вакуум-насосом. В пробирке создают вакуум, отъединяют насос поворотом крана и включают электропечь.

Наконец, прокаливание можно вести в обычной трубчатой печи в атмосфере азота. Если исходные вещества будут крупнозернистыми, то процесс сильно удлиняется. Прокаленную смесь полезно растереть и вторично прокалить.

Оксид меди (I) — кристаллический красный порошок, устойчив в воздухе.

### Хлорид меди (II)

Дигидрат дихлорида меди помещают в лодочке в стеклянную трубку и нагревают в токе сухого хлороводорода при температуре 140—150 °С до образования массы желтого цвета. Окончание реакции можно контролировать по уменьшению массы. Для удаления адсорбированного хлороводорода продукт помещают над гидроксидом калия или натрия и выдерживают в течение суток.

Дихлорид меди притягивает влагу, хранить его нужно в закрытой склянке.

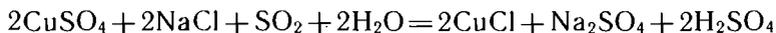
### Хлорид меди (I)

Насыщенный раствор хлорида меди (II) подкисляют хлороводородной кислотой и помещают в него обрезки чистой меди:



Колбу закрывают пробкой с клапаном Бунзена (в пробирку вставляют стеклянную трубку с резиновой трубкой, закрытой на конце; в резиновой трубке делают бритвой надрез). Через несколько дней на дне колбы скапливается осадок хлорида меди (I). Металлическую медь вынимают пинцетом, осадок отфильтровывают, промывают свежeproкипяченной водой, этанолом, эфиром и высушивают. Продукт может содержать незначительное количество соединений меди (II).

По другому методу готовят эквимолярный насыщенный раствор сульфата меди (II) и хлорида натрия (например, 24,97 и 5,85 г). Раствор нагревают до 60—70 °С и пропускают оксид серы (IV) до прекращения выделения белого осадка хлорида меди (I):

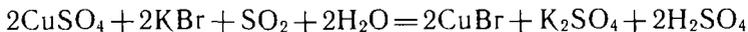


Осадок быстро отфильтровывают, промывают ледяной уксусной кислотой и высушивают на часовом стекле при температуре 60—80 °С до исчезновения запаха уксусной кислоты. Монохлорид меди получается в виде белого мелкодисперсного порошка, на воздухе постепенно окисляется, переходя в основной хлорид ме-

ди (II) зеленого цвета. Хранить продукт нужно в плотно закрытой склянке или запаянной ампуле.

### Бромид меди (I)

Приготавливают разбавленные в отношении 1 : 1 эквимольные растворы сульфата меди (II) и бромида калия. Растворы смешивают, нагревают до температуры 60—70 °С и через смесь пропускают ток оксида серы (IV) до прекращения выпадения осадка бромида меди (I):

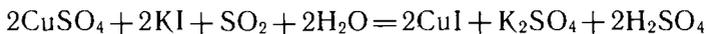


Выпавший осадок промывают декантацией 3—4 раза, используя для этого воду, насыщенную оксидом углерода (IV), и фильтруют, следя, чтобы на фильтре все время была вода во избежание окисления меди. Осадок промывают водой с растворенным оксидом серы (IV). Затем продукт промывают абсолютным этанолом, содержащим оксид серы (IV). Сушить продукт нужно в атмосфере оксида углерода (IV) или в вакууме, например в вакуум-эксикаторе над серной кислотой или оксидом фосфора (V).

Бромид меди (I) — бесцветное кристаллическое вещество. На воздухе постепенно окисляется и приобретает темно-зеленую окраску. Поэтому его нужно хранить в плотно закрытой склянке или в запаянной ампуле.

### Иодид меди (I)

К раствору сульфата меди (II) прибавляют в избытке раствор иодида калия, в котором имеется немного растворенного оксида серы (IV). Через раствор пропускают ток оксида серы (IV):



Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей небольшое количество оксида серы (IV), а затем этанолом и диэтиловым эфиром. Осадок переносят в пробирку с газоотводной трубкой и присоединяют к вакуум-насосу. После удаления эфира пробирку следует нагреть до температуры 100 °С для удаления адсорбированного эфира.

Иодид меди (I) получается в виде белого мелкодисперсного порошка. На воздухе постепенно окисляется. Хранят продукт в плотно закрытой склянке или в запаянной ампуле.

### Основной карбонат меди (II)

К водному раствору сульфата меди (II), нитрата меди (II) или ацетата меди (II) приливают при комнатной температуре раствор, содержащий эквивалентное количество карбоната натрия или карбоната калия:

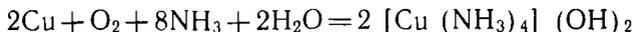


При расчете необходимо учесть наличие кристаллизационной

воды в сульфате меди. Выпавший зеленовато-синий осадок состоит из основных солей переменного состава. При многочасовом стоянии под раствором осадок постепенно превращается в мелкокристаллическую соль состава  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом и высушивают. На воздухе соль устойчива.

### Гидроксид тетрааммин меди (II)

Чистую медную проволоку или стружку заливают в колбе концентрированным раствором аммиака и через раствор пропускают в течение 2—3 ч воздух, который для удаления оксида углерода (IV) предварительно пропускают через промывалку с раствором щелочи:



Темно-синий раствор профильтровывают и выпаривают в колбе на голом пламени, пропуская через раствор слабый ток аммиака. Выпавшие синие кристаллы отсасывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Аммиакат меди (II) можно также получить растворением свежесаженного гидроксида меди (II) в концентрированном растворе аммиака с последующей кристаллизацией соли.

Продукт следует хранить в плотно закрытой склянке или в запаянной ампуле.

### Сульфат тетрааммин меди (II)

10 г сульфата меди (II) измельчают и его растворяют в смеси 15 мл концентрированного раствора аммиака и 10 мл воды. Раствор фильтруют, прибавляют к нему 20—30 мл этанола и смесь охлаждают. Темно-синий кристаллический осадок отфильтровывают, промывают спиртом, затем смесью спирта с эфиром и высушивают при температуре 50—60 °С. На воздухе соль устойчива. При температуре 120 °С она разлагается.

## § 5. СЕРЕБРО

### Переработка серебряных остатков и металлического серебра

Для переработки отработанного фиксажа его фильтруют и добавляют к теплomu раствору в некотором избытке раствор сульфида натрия. Ввиду устойчивости комплекса серебра с тиосульфатом натрия ион хлора серебро не осаждает, поэтому для разложения применяют сульфиды натрия или калия. После отстаивания сульфид серебра промывают декантацией, отфильтровывают и высушивают. Затем  $\text{Ag}_2\text{S}$  сплавляют при температуре 980—1000 °С в фарфоровом тигле с безводным карбонатом натрия:



Карбонат натрия берут в 1,5-кратном избытке от массы сульфида.

Серебро собирается в виде королька на дне тигля. Тигель разбивают и соли отмывают горячей водой.

Для переработки использованных или испорченных кинолент их сжигают в фарфоровой чашке или на железном листе. Для нагрева можно использовать газовую горелку. При сжигании получается мелкодисперсное серебро, галогениды серебра и уголь, который нужно по возможности выжечь. Затем золу смешивают с равным по массе количеством безводной соды и сплавляют, как описано выше.

При переработке серебряных лабораторных остатков к ним добавляют в избытке хлороводородную кислоту, раствор взбалтывают и после отстаивания промывают 2—3 раза способом декантации для удаления основной части различных солей, находящихся в растворе. Осадок серебра может состоять не только из хлоридов, но и из бромидов и иодидов, которые восстанавливаются хуже и почти не взаимодействуют с аммиаком, поэтому эти соли переводят в хлориды. Для этого к осадку приливают воду и через взвесь пропускают хлор или добавляют в избытке гипохлорит натрия или гипохлорит калия. Продолжая пропускать хлор, взвесь нагревают. Бром и иод частично улетучиваются или переходят в растворимые иодаты и броматы. Взвесь еще промывают 1—2 раза, приливают 2—3%-ный раствор серной кислоты и добавляют в избытке цинковую пыль или гранулированный цинк. Особенно быстро реакция идет с цинковой пылью. Смесь оставляют стоять на сутки. Время от времени ее взбалтывают. Раствор с осадка сливают, кусочки цинка отбирают. В осадок переходят также и некоторые другие металлы, имевшиеся в растворе, в частности медь. Для растворения примеси цинка к осадку приливают 2—3%-ный раствор серной кислоты, некоторое время его выдерживают и тщательно промывают методом декантации.

Полученное серебро обладает достаточной чистотой и в дальнейшем перерабатывается на соль — нитрат серебра.

Для получения более чистого серебра его осадок растворяют в азотной кислоте, к раствору добавляют избыток хлороводородной кислоты и выпавший осадок хлорида серебра промывают способом декантации; далее поступают, как описано выше.

Хлорид серебра можно переработать на серебро так называемым сухим способом. Для этого 1 мас. ч. сухого хлорида смешивают с 1 мас. ч. безводной соды и  $1/2$  мас. ч. нитрата калия. Смесь перетирают в ступке, помещают в фарфоровый или шамотный тигель и сплавляют при температуре 980—1000 °С, т. е. несколько выше температуры плавления серебра, плавящегося при 960,8 °С:



После охлаждения тигель разбивают и корольки серебра нагревают в разбавленной хлороводородной кислоте для удаления приставшего карбоната натрия.

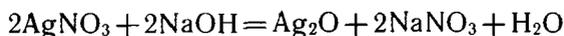
Металлическое серебро, имеющее примеси, в частности медь, перерабатывают следующим способом. Серебро растворяют в раз-

бавленной азотной кислоте, раствор выпаривают и нитраты нагревают до сплавления. При этом нитрат меди (II) частично разлагается с образованием оксида меди (II). Сплав растворяют в 10—15%-ном растворе аммиака. (Голубая окраска указывает на наличие в исходном сплаве меди.) Затем к раствору добавляют в избытке сульфит аммония или сульфит натрия и смесь нагревают до температуры 60—70 °С. При этом серебро восстанавливается до металла, а медь до аммиаката, где она одновалентна. После обесцвечивания раствора его еще продолжают нагревать в течение 15—20 мин. Затем остаток серебра промывают способом декантации, заливают раствором аммиака и выдерживают в течение суток для растворения возможных примесей соединений меди. Для получения серебра в виде слитка его сплавляют в фарфоровом тигле с 5% безводной буры и 0,5% нитрата калия (считая от массы слитка).

После охлаждения тигля его разбивают и королек кипятят в разбавленной хлороводородной кислоте для удаления приставших к нему солей.

### Оксид серебра (I)

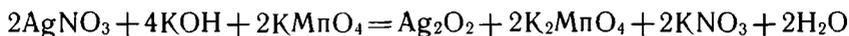
К концентрированному раствору нитрата серебра прибавляют рассчитанное количество гидроксида натрия:



Раствор готовят на воде, не содержащей оксида углерода (IV). Осадок промывают способом декантации и высушивают воздухом, не содержащим оксида углерода (IV), при температуре не выше 85—88 °С. Оксид серебра получается в виде темно-коричневого вещества. Хранить его надо в темной склянке.

### Оксид серебра (I, III)

К 2—3%-ному раствору нитрата серебра добавляют в избытке перманганат калия, а затем гидроксид калия:



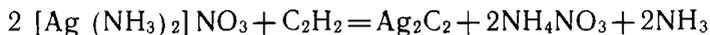
Осадок оксида серебра (I, III) отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, промывают ледяной водой до исчезновения окраски в промывных водах и сушат при температуре 40—50 °С в течение 2 ч. Полученный пероксид серебра содержит около 40% оксида серебра.

Оксид серебра (I, III) — порошок серо-черного цвета, на воздухе относительно устойчив.

### Ацетиленид серебра (I)

Серебро с углеродом непосредственно не соединяется. Однако ацетиленид серебра легко получить при пропускании ацетилена через нейтральный водный раствор нитрата серебра. Для этого к раствору нитрата серебра прибавляют разбавленный раствор

аммиака до растворения гидроксида серебра, затем пропускают ацетилен, который предварительно промывают, пропустив его через промывалку с водой:

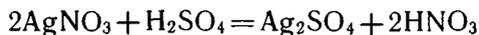


Белый творожистый осадок ацетиленида серебра отфильтровывают, промывают водой и сушат при комнатной температуре на воздухе или в вакууме.

Продукт в сухом состоянии легко взрывается, поэтому его можно получить в небольших количествах. На свету постепенно разлагается, хранить его нужно в темной склянке.

### Сульфат серебра (I)

К концентрированному раствору нитрата серебра, налитому в фарфоровую чашку, приливают порциями некоторый избыток концентрированной серной кислоты:



Раствор нагревают и выпаривают почти досуха (*тяга!*), охлаждают и 2—3 раза промывают осадок декантацией, сливая промывные воды в лабораторные остатки серебра. Ввиду плохой растворимости сульфата (0,57 г при 0 °С и 1,41 г при 100 °С) его потери будут небольшие. Соль высушивают при 100—150 °С.

### Нитрат серебра (I)

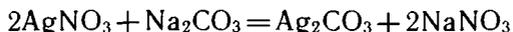
Чистое серебро растворяют в 20—30%-ном растворе азотной кислоты, раствор выпаривают, кристаллы высушивают при температуре 110—120 °С:



Для получения сплавленного нитрата серебра его нагревают примерно до температуры 250—270 °С (плавится он при 224 °С). Хранить его следует в закрытой склянке из темного стекла.

### Карбонат серебра (I)

К разбавленному раствору нитрата серебра прибавляют раствор карбоната натрия или калия, содержащий рассчитанное количество соли. Избыток карбоната вызывает загрязнение продукта оксидом серебра:



Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают в эксикаторе над серной кислотой. Для получения чистого вещества работу следует проводить при красном свете ввиду чувствительности препарата к свету. Карбонат серебра — светло-желтый порошок. Хранить его следует в склянке из темного стекла или обернутой бумагой.

## Анодные осадки серебра

В растворе нитрат серебра присутствует частично в виде комплексного соединения:



Поэтому при электролизе нитрата серебра металл выделяется частично на катоде и в виде своеобразного оксидного соединения на аноде.

Приготавливают раствор нитрата серебра,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,5—1$  моль/л, в количестве 20—50 мл, охлаждают до температуры с платиновыми электродами; плотность тока —  $0,5—1$  А/см<sup>2</sup>. Электролизером может служить стеклянная или фарфоровая чашка. На аноде выделяются черные блестящие кристаллы состава  $2\text{Ag}_3\text{O}_4 \cdot \text{AgNO}_3$  или  $2\text{Ag}^{2+}(\text{Ag}^{3+}\text{O}_2)_2 \cdot \text{AgNO}_3$ . Их снимают механически с анода, промывают холодной водой на стеклянном фильтре и высушивают на воздухе. Вещество выдерживает длительное хранение. При нагревании до температуры 165—170 °С происходит отщепление кислорода с образованием  $3\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{AgNO}_3$ ; в горячей воде также происходит отщепление кислорода и образуется оксид серебра (II).

При электролизе сульфата, перхлората, хлората и фторида серебра на аноде образуются вещества состава  $5\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ;  $2\text{Ag}_3\text{O}_4 \cdot \text{AgClO}_4$ ;  $2\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{AgClO}_3$ ;  $2\text{Ag}_3\text{O}_4 \cdot \text{AgF} \cdot \text{HF} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Из них вещество, полученное из хлората, постепенно на воздухе разлагается с образованием  $2\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{AgClO}_3$ .

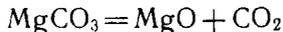
## Глава III

### ЭЛЕМЕНТЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

#### § 1. МАГНИЙ

##### Оксид магния

Оксид магния получают прокаливанием карбонатов (основных или средних) в фарфоровом тигле в муфельной печи. Разложение начинается при температуре 300 °С, а заканчивается при температуре красного каления:



Разложение можно считать законченным, если при взаимодействии с хлороводородной кислотой не выделяется оксид углерода (IV).

Оксид магния белого цвета; притягивая влагу воздуха, он постепенно переходит в гидроксид. Хранить его нужно в плотно закрытой склянке или в запаянной ампуле. Оксид магния, прокаленный при температуре 1000—1200 °С, более устойчив и в гидроксид магния практически не переходит.

## Гидроксид магния

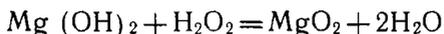
К профильтрованному, почти насыщенному раствору хлорида магния, приготовленному на прокипяченной дистиллированной воде, приливают раствор аммиака, не содержащий карбоната аммония (его готовят насыщением воды газообразным аммиаком):



Выпавший осадок отсасывают, промывают прокипяченной дистиллированной водой и высушивают при температуре 60—80 °С в атмосфере, не содержащей оксида углерода (IV). Гидроксид магния на воздухе постепенно переходит в карбонат. Хранить его нужно в хорошо закрытой склянке или в запаянной ампуле.

## Пероксид магния

Взбалтывают 2 г оксида магния в 100 мл воды и добавляют 80 мл 30%-ного раствора пероксида водорода:



Осадок пероксида магния отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой и высушивают при 60—70 °С. Продукт представляет собой белый порошок, содержит 60—70% чистого пероксида магния.

## Хлорид магния (безводный) и карналлит

Хлорид магния получают обезвоживанием и термическим разложением в токе хлороводорода двойной соли  $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для этого на теххимических весах взвешивают и готовят смесь в количестве 40—50 г из эквивалентных количеств  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Смесь растворяют при температуре 90—100 °С в минимальном количестве воды и охлаждают до 50 °С. Выпавшую двойную соль быстро отсасывают, просушивают при температуре 60—80 °С, пересыпают в кварцевую или фарфоровую лодочку и помещают в трубку из тугоплавкого стекла. Продукт нагревают в токе хлороводорода при 100 °С в течение 1 ч, а затем температуру повышают до 400 °С и прокаливают еще 1 ч:



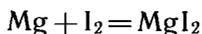
Для удаления адсорбированного хлороводорода продукт полезно прогреть при температуре 50—70 °С в токе оксида углерода (IV).

Хлорид магния сильно гигроскопичен, и хранить его нужно в запаянной ампуле.

## Иодид магния

В пробирку из тугоплавкого стекла длиной около 45—50 см помещают в самый конец около 5 г иода, в другой конец 2—3 г блестящей стружки магния. Пробирку запаивают под вакуумом (рис. 13, Г) и магнием нагревают до температуры 550—600 °С в

течение 2 ч:



Иодид магния — бесцветный, кристаллический, сильно гигроскопичный порошок.

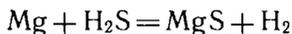
### Нитрат магния и его очистка методом зонной плавки

Карбонат, оксид или гидроксид магния заливают в стакане отдельными порциями разбавленной азотной кислотой (1:3). Кислоту берут в недостатке. Раствор кипятят, отфильтровывают от осадка и кристаллизуют при температуре ниже плавления соли, равной 95 °С, например при температуре 80—85 °С. После охлаждения соль отфильтровывают и высушивают на воздухе.

Очистку соли методом плавки проводят так же, как очистку нитрата кальция (рис. 24). Температура расплавленной зоны должна быть около 100 °С. Температуру можно не измерять; зона должна быть длиной около 1—2 см. Аналитическими реакциями можно проверить эффективность очистки соли от железа, кальция, стронция.

### Сульфид магния

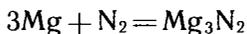
Мелкие опилки или стружки магния помещают в графитовой или в крайнем случае фарфоровой лодочке в кварцевую или фарфоровую трубку и нагревают до температуры 580 °С в токе сероводорода, осушенного пропусканием через трубку с оксидом фосфора (V):



Сульфид магния белого цвета. На воздухе относительно устойчив. Для длительного хранения продукт запаивают или плотно закрывают в пробирке.

### Нитрид магния

Нитрид магния получают прокаливанием металлического магния в токе сухого и не содержащего кислорода аммиака или азота:



Свежеприготовленные опилки магния помещают в лодочке или насыпают тонким равномерным слоем в трубку из тугоплавкого стекла, кварца или фарфора (рис. 11). К одному из концов трубки присоединяют источник сухого аммиака, а к другому — резиновый шланг, отводящий непрореагировавший аммиак в тягу или поглотитель, наполненный битым стеклом, смоченным водой. В качестве поглотителя можно использовать стеклянную воронку, опрокинутую над водой, налитой в стакан. Воздух из реакционной трубки вытесняют током аммиака и, не прекращая подачи аммиака, трубку нагревают до температуры 600 °С, а затем температуру поднимают до 700 °С. При этой температуре магний выдерживают около 1 ч.

## § 2. КАЛЬЦИЙ

### Гидрид кальция

Для получения гидрида кальция лодочку с очищенным металлическим кальцием помещают (рис. 1) в фарфоровую или кварцевую трубку и, вытеснив из прибора воздух, нагревают металл в токе сухого и чистого водорода. Для очистки водород пропускают над нагретыми магниевыми стружками. Поглощение водорода начинается уже при температуре около 300 °С, но скорость реакции при этом мала. Поэтому гидрирование лучше вести при 450—500 °С и заканчивать при 500 °С. Чтобы получился примерно 3 г гидрида, реакция должна продолжаться 1,5—2 ч.

Кальций при такой температуре остается в твердом состоянии; реакция осуществляется путем диффузии водорода в металл. Если кальций для реакции взят в виде крупных кусочков, время гидрирования нужно немного увеличить. При более высоких температурах гидрид разлагается. Так, при 750 °С давление водорода над гидридом кальция вследствие диссоциации равно уже 13 кПа. После окончания гидрирования гидрид кальция охлаждают в той же трубке в токе водорода, а затем вынимают лодочку и быстро переносят гидрид в ампулу, которую сразу запаивают.

Гидрид кальция бесцветен. На воздухе он быстро разлагается, поэтому хранить его следует в запаянной ампуле или в склянке с шлифованной пробкой, залитой парафином. Гидрид кальция является сильнейшим восстановителем и находит применение для получения некоторых металлов.

### Оксид кальция

Оксид кальция получают прокаливанием карбоната кальция:



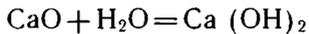
Уже при 540 °С давление оксида углерода (IV) над карбонатом равно 300 Па; при 700 °С — 20 кПа.

Практически разложение нужно вести при температуре не менее 850—900 °С, так как разложение внутри крупинок идет медленно. Работу выполняют в тигле и в муфельной печи. Значительно ускоряется процесс, если разложение проводить в токе водорода или азота, которые удаляют оксид углерода (IV) из реакционного пространства. Карбонат помещают в фарфоровую лодочку в фарфоровую трубку, через которую при 800 °С пропускают азот или водород.

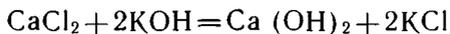
Для проверки полноты разложения к продукту приливают небольшое количество воды, взбалтывают и после отстаивания приливают хлороводородную кислоту: оксид углерода (IV) не должен выделяться. Хранить оксид кальция следует в хорошо закрытой склянке или в запаянной ампуле.

## Гидроксид кальция

Свежепрокаленный оксид кальция помещают в пробирку и приливают небольшими порциями свежeproкипяченную дистиллированную воду:



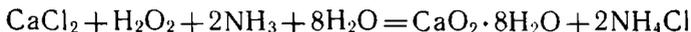
После получения белой кашицеобразной массы пробирку закрывают пробкой с большим отверстием и в горизонтальном положении помещают в сушильный шкаф, постепенно повышая его температуру с 50—60 до 120 °С. Испаряясь, вода предупреждает проникновение оксида углерода (IV) в пробирку. По другому методу к профильтрованному и разбавленному раствору хлорида или нитрата кальция на холоде при взбалтывании приливают в избытке раствор гидроксида калия, не содержащего карбоната:



Осадок после отстаивания отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой, не содержащей оксида углерода (IV). Воронку закрывают сверху фильтровальной бумагой, помещают в шкаф и сушат при 120 °С. Если для осаждения взять избыток гидроксида калия и осадок хранить под раствором в течение нескольких часов (его нужно время от времени взбалтывать), то кристаллики гидроксида будут значительно крупнее. Хранить гидроксид кальция необходимо в закрытой склянке.

## Пероксид кальция

При взаимодействии водного раствора гидроксида кальция с пероксидом водорода могут быть получены различные соединения:  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для получения  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  растворяют 11 г  $\text{CaCl}_2$  в 5 мл воды, прибавляют 50 мл 30%-ного раствора пероксида водорода, 7 мл 25%-ного аммиака в 100 мл воды:



При нагревании до 130 °С октагидрат пероксида кальция постепенно переходит в безводный пероксид. Под действием оксида углерода (IV) пероксид кальция постепенно переходит в карбонат. Поэтому его нужно хранить в плотно закрытой склянке.

## Хлорид кальция (безводный и кристаллогидраты)

Мрамор растворяют в 10—15%-ном растворе хлороводородной кислоты, взятой в небольшом недостатке. Под конец смесь нагревают и дают ей отстояться. Прозрачную жидкость отфильтровывают и добавляют к ней до слабого запаха хлорную воду или хлорную известь для окисления железа и других элементов, присутствующих в мраморе. Раствор кипятят, охлаждают до температуры 40—50 °С и прибавляют чистой гашеной извести до слабощелочной реакции. После этого раствор еще нагревают до

кипения, охлаждают и отфильтровывают от гидроксидов. Фильтрат слабо подкисляют хлороводородной кислотой, немного выпаривают и, как только он охладится до 32—35 °С, быстро отфильтровывают кристаллы гексагидрата, которые сушат между листами фильтровальной бумаги. Если вещество не выпадает в осадок, то раствор еще немного выпаривают и охлаждают. При выпаривании раствора или фильтрата (после отделения гексагидрата) при температуре 165 °С выпадают кристаллы дигидрата. Этот раствор охлаждают до 40—50 °С, а кристаллы отфильтровывают через воронку для горячего фильтрования и сушат между листами фильтровальной бумаги. При выпаривании раствора выше 176 °С выпадают сильно гигроскопические кристаллы одноводной соли. Отфильтровать ее нужно при температуре не ниже 165—170 °С.

Для получения безводной соли раствор хлорида кальция сильно подкисляют хлороводородной кислотой и выпаривают, непосредственно повышая температуру до 200 °С. Время от времени вещество перемешивают шпателем. Полученную сухую соль вследствие сильной гигроскопичности хранят в плотно закрытой склянке. Для получения более чистого продукта соль помещают в стеклянную трубку, прогревают в токе хлороводорода (при 300—400 °С) и охлаждают в нем, затем хлороводород вытесняют оксидом углерода (IV) и вещество запаивают в трубке.

### **Сульфат кальция (кристаллогидраты и безводная соль)**

Профильтрованный 20%-ный раствор хлорида кальция осаждают на холоде 20%-ным раствором серной кислоты, взятой в избытке. После отстаивания сульфата кальция жидкость декантируют или сливают сифоном. Осадок несколько раз промывают декантированием до слабой реакции на ион хлора. Осадок переносят на фильтр и промывают горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора. Затем осадок промывают два раза этанолом и высушивают при температуре 25—30 °С до исчезновения запаха спирта. Для получения крупнокристаллического кристаллогидрата сульфат кальция растворяют при нагревании до насыщения в смеси 62%-ной азотной кислоты и одного объема воды. Кристаллизация идет в течение нескольких дней. При нагревании дигидрата до температуры 150—170 °С он переходит в  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Обезвоживать сульфат кальция можно в фарфоровой чашке или металлическом противне, окончание обезвоживания можно контролировать по уменьшению массы исходного вещества. При нагревании его выше 280—300 °С получается безводный гипс, не присоединяющий воду. Обезвоживание лучше вести в сушильном шкафу. Для контроля за температурой шарик термометра опускают в гипс.

Полуторный гидрат сульфата кальция на воздухе постепенно присоединяет воду, хранить его нужно в плотно закрытой склянке.

### Нитрат кальция (тетрагидрат), его зонная очистка

Мрамор растворяют в 15—20%-ном растворе азотной кислоты, ее берут в недостатке, раствор нагревают:



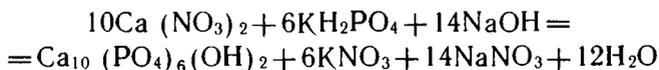
Жидкость сливают с мрамора на фильтр, а нитрат частично выпаривают, охлаждают и помещают в эксикатор над серной кислотой. Ниже 42 °С кристаллизуется тетрагидрат (выше этой температуры он плавится в своей кристаллизационной воде). Его высушивают между листами фильтровальной бумаги и хранят в хорошо закрытой склянке. При высушивании кристаллогидрата при 200 °С соль получается безводной.

В реактивном препарате нитрата кальция, а также и в полученном из мрамора содержатся примеси стронция, бария, железа, магния (сотые и тысячные доли процента). Их можно несколько снизить зонной плавкой (рис. 24). Нитрат толстым слоем помещают в длинной лодочке в стеклянную трубочку и «проводят» расплавленную зону (электропечь) со скоростью около 3 см в 1 ч. Содержание железа уменьшается в 9—10 раз, стронция и бария — примерно в полтора раза и т. д. Двух- и трехкратное прохождение расплавленной зоны повышает эффективность очистки. Электропечь может состоять из двух-трех витков нихромовой проволоки, питаемой от понижающего трансформатора (3—4 В), так как соль плавится при 42 °С. В крайнем случае для обогрева можно приспособить горелку с очень небольшим и узким пламенем.

Об уменьшении концентрации примесей в очищенной соли и повышении их в конце слитка можно судить на основании качественных реакций.

### Гидроксилapatит

Для получения гидроксилapatита отвешивают 16,4 г безводного высушенного при 200 °С нитрата кальция, 8,16 г дигидрофосфата калия и 5,6 г гидроксида натрия. Каждое из веществ растворяют в 50—60 мл воды. Раствор гидроксида натрия смешивают с раствором фосфата калия, а затем с нитратом кальция:



Рост кристаллов и их выпадение из раствора происходят постепенно. Мелкокристаллический продукт отфильтровывают, промывают водой, этанолом и высушивают при 40—50 °С.

## § 3. СТРОНЦИЙ

### Оксид стронция

Оксид стронция получают, так же как и оксид кальция, термическим разложением карбоната. Вследствие более высокой термической стойкости карбоната стронция его разложение следует

вести при температуре 1200 °С. Разложение значительно ускоряется, если через трубку пропускать ток водорода, или азота, или кислорода, не содержащего оксида углерода (IV). Оксид стронция получается также при прокаливании чистого (не содержащего карбоната) гидроксида стронция при 850 °С или нитрата при 1100 °С. В последнем случае вначале соль плавится, переходит в нитрит, который, выделяя оксид азота (IV), дает оксид стронция.

Оксид стронция — белый порошок, притягивает влагу и оксид углерода (IV), хранят его в запаянной пробирке.

### **Пероксид стронция (безводный и октагидрат)**

Октагидрат пероксида стронция  $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  получают так же, как октагидрат пероксида кальция (см. § 2, гл. III):



При повышенных температурах получаются пероксиды с меньшим количеством воды.

Для получения безводного пероксида стронция к 5 мл насыщенного раствора нитрата стронция, нагретого до 55 °С, приливают 5 мл 30%-ного пероксида водорода и 7 мл 25%-ного раствора аммиака. Смесь нагревают до 55 °С, белый осадок отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают при 50—60 °С. На воздухе продукт постепенно превращается в карбонат. Хранят пероксид стронция в запаянной ампуле.

### **Гидроксид стронция**

Растворяют 10—20 г хлорида или нитрата стронция в 30—60 мл свежеперегнанной и прокипяченной воды, охлаждают до 0 °С и приливают к раствору необходимое (в соответствии с уравнением реакции) количество гидроксида калия, растворенного в 50—100 мл воды.

Выпавший осадок гидроксида стронция быстро отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, промывают прокипяченной и холодной водой и сушат при 80—100 °С. Получающийся гидроксид стронция представляет собой прозрачные мелкие кристаллы, быстро тускнеющие на воздухе вследствие образования карбоната стронция. Хранить его нужно в плотно закрытой склянке.

### **Хлорид стронция (гексагидрат)**

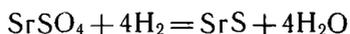
К чистому карбонату стронция прибавляют в некотором недостатке разбавленную хлороводородную кислоту. Раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха и приготавливают из сухого остатка при 45—50 °С насыщенный раствор хлорида стронция. Раствор профильтровывают с использованием воронки для горячего фильтрования.

При охлаждении выпадает гексагидрат хлорида стронция в виде бесцветных кристаллов. Выше 60 °С кристаллизуется соль с двумя молекулами воды. Гексагидрат во влажном воздухе расплыва-

ется. Хранить его следует в плотно закрытой склянке или запаянной ампуле.

### Сульфид стронция

Сульфат стронция массой 3—5 г, полученный осаждением солей стронция серной кислотой, прокаливают при 900 °С в токе водорода в течение 1,5—2 ч:



Чистый препарат, не содержащий сульфата, должен растворяться в хлороводородной кислоте без остатка. Продукт получается в виде белого порошка. На воздухе относительно устойчив. Для длительного хранения сульфид стронция закрывают в склянке или запаявают в пробирке.

### § 4. БАРИЙ

#### Оксид бария

Карбонат бария массой 3—4 г помещают в фарфоровой лодочке в фарфоровую трубку и нагревают в токе водорода в течение 1,5—2 ч при 1300 °С (рис. 1):

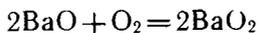


Оксид бария можно также получить прокаливанием нитрата, пероксида или октагидрата оксида бария при 850—900 °С в токе водорода.

Оксид бария — порошок белого цвета. На воздухе легко переходит в карбонат и гидроксид бария. Его хранят в плотно закрытой склянке или запаянной пробирке.

#### Пероксид бария (безводный и октагидрат)

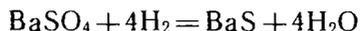
Исходным продуктом служит оксид бария, не содержащий карбоната. Его помещают в трубку, пропускают слабый ток воздуха, который предварительно очищают от оксида углерода (IV) в колонке с твердой щелочью. Затем трубку нагревают до 500—600 °С. Необходимый ток воздуха создают с помощью водоструйного насоса. Между трубкой и колонкой помещают промывную склянку с водой для увлажнения воздуха:



Для получения октагидрата пероксида бария к насыщенному раствору гидроксида бария (отделенному от карбоната бария фильтрованием и охлажденному ледяной водой) прибавляют по каплям в некотором избытке при перемешивании 30%-ный раствор пероксида водорода. Выпавшие блестящие чешуйки октагидрата пероксида бария отфильтровывают через стеклянный фильтр, отсасывают, промывают ледяной прокипяченной водой, этанолом, эфиром и сушат в эксикаторе над хлоридом кальция. Хранить пероксид бария нужно в отсутствие воздуха, так как под действием оксида углерода (IV) он переходит в карбонат.

## Сульфид бария

Сульфид бария получают так же, как и сульфид стронция (§ 3, гл. III):



Сульфид бария — белый порошок, во влажном воздухе он подвергается частичному гидролизу и под действием оксида углерода (IV) переходит в карбонат. Хранить его следует в запаянной пробирке.

## Карбонат бария

Насыщенный раствор нитрата бария разбавляют в отношении 1 : 1, фильтруют и к теплomu раствору добавляют небольшой избыток раствора карбоната аммония:



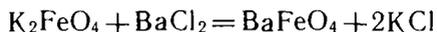
Белый осадок карбоната бария отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и высушивают при 120—150 °С. Продукт на воздухе устойчив. Карбонат бария служит исходным веществом для получения различных других растворимых солей бария.

## Нитрат бария

Растворяют при нагревании 25 г хлорида бария в 50 мл воды и 8,5 г нитрата натрия в 9 мл воды. Горячие растворы сливают, выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством холодной воды и высушивают при 60—80 °С. Для очистки от возможной примеси хлорида натрия соль перекристаллизовывают.

## Феррат бария

В раствор феррата калия приливают в избытке охлажденный концентрированный раствор хлорида бария:



При этом выпадает осадок феррата бария фиолетового цвета. После полного осаждения осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, эфиром и сушат в эксикаторе. Феррат бария  $\text{BaFeO}_4$  во влажном воздухе постепенно разлагается. Хранить его следует в плотно закрытой склянке или в запаянной ампуле.

## § 5. ЦИНК

### Оксид цинка

Оксид цинка  $\text{ZnO}$  получают прокаливанием карбоната в фарфоровом тигле в муфельной печи:



Карбонат начинает разлагаться при 140 °С. Однако заканчи-

вать процесс нужно при температуре красного каления. Разложение можно считать законченным, если при реакции с хлороводородной кислотой из полученного вещества не выделяется оксид углерода (IV). Оксид цинка белого цвета, немного притягивает влагу. Хранить его следует в плотно закрытой склянке.

### Гидроксид цинка

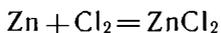
К насыщенному на холоде раствору гидроксида натрия и нагретому затем до 60 °С прибавляют в избытке при непрерывном взбалтывании оксид цинка. Раствор разбавляют водой (в 6—7 раз) и после отстаивания нерастворившегося оксида прозрачный раствор сливают на фильтр или отсасывают с помощью сифона. Через несколько дней из прозрачного раствора выпадает гидроксид цинка в виде бесцветного кристаллического осадка:



Осадок отфильтровывают, промывают водой и для сушки помещают в эксикатор над гидроксидом натрия или калия. Выше температуры 39 °С вещество постепенно разлагается. Хранить гидроксид цинка нужно в запаянной ампуле.

### Хлорид цинка (безводный и кристаллогидраты)

Несколько граммов цинка помещают в первое колено трехколенной трубки и хлорируют цинк при 500—550 °С (рис. 9):



При этой температуре хлорид цинка находится в расплавленном состоянии, но он легко испаряется и конденсируется во втором колене трубки. Ввиду сильной гигроскопичности его там же и запаивают.

Для получения кристаллогидратов гранулированный цинк растворяют в концентрированной хлороводородной кислоте. Цинк прибавляют к раствору небольшими порциями и в избытке так, чтобы небольшое количество его осталось нерастворимым. Раствор нагревают, а после охлаждения разбавляют водой и отфильтровывают от цинка и примесей через стеклянный фильтр. Для выделения кристаллов полутораводного гидрата хлорида цинка сильно подкисленный раствор помещают в фарфоровой чашке в эксикатор над концентрированной серной кислотой или оксидом фосфора (V). Выпавшие кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством концентрированной серной кислоты и высушивают непродолжительное время в эксикаторе над твердым гидроксидом калия. Кристаллизацию ведут в температурных пределах от 12,5 до 26 °С.

Известны и другие кристаллогидраты хлорида цинка. Все они гигроскопичны, поэтому хранить их следует в запаянных ампулах или в склянках с плотно закрытой пробкой.

## Иодид цинка

Иодид цинка получают при смешивании 1 мас. ч. цинковой пыли или мелких стружек цинка с 3 мас. ч. иода, 10 мас. ч. воды и

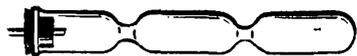
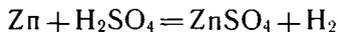


Рис. 47. Возгонка иодида цинка.

10 мас. ч. этанола. Иод предварительно растирают в ступке. После смешивания раствор нагревают; когда окраска исчезнет, раствор отфильтровывают и выпаривают досуха. При этом получается продукт, загрязненный основными солями цинка. Для чистки его помещают в трехколленную пробирку с газоотводной трубкой (рис. 47) и, присоединив пробирку к вакуум-насосу, нагревают до 400 °С. При этом бесцветный кристаллический иодид цинка обезвреживается, возгоняется и оседает на холодных стенках пробирки. Ввиду сильной гигроскопичности продукт запаивают в этой же пробирке. Для получения кристаллогидрата сырой продукт растворяют при комнатной температуре в минимальном количестве воды, фильтруют и фильтрат охлаждают до —5—10 °С. При температуре ≈ 0 °С выкристаллизовывается  $ZnI_2 \cdot 2H_2O$ . Иодид цинка — бесцветное (или белое), сильно гигроскопичное вещество. Хранить его нужно в запаянной ампуле.

## Сульфат цинка (кристаллогидраты)

Растворяют 1 мас. ч. гранулированного цинка в 2,5 мас. ч. 45—50%-ного раствора серной кислоты (в фарфоровой чашке под тягой):

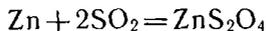


Когда растворение цинка замедлится, раствор нагревают, добавляют небольшое количество оксида или карбоната цинка и фильтруют (от нерастворившегося цинка и возможных примесей). Затем фильтрат слегка подкисляют серной кислотой и упаривают при 30 °С до начала кристаллизации. Выпавшие после охлаждения бесцветные кристаллы семиводной соли  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  отфильтровывают, промывают разбавленным спиртом и высушивают на воздухе. В сухом воздухе кристаллогидрат постепенно выветривается, при 30 °С плавится в своей кристаллизационной воде и постепенно переходит в гексагидрат  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ . Его можно получить при охлаждении до 0 °С раствора сульфата цинка, насыщенного при 60 °С.

Известны и другие кристаллогидраты сульфата цинка.

## Дитионит цинка

В коническую колбу помещают 5—10 г порошкообразного цинка, наливают 50 мл абсолютного этанола и закрывают пробкой, через которую пропущены трубка, подводящая оксид серы (IV) и доходящая почти до дна колбы, и Г-образная трубка, длинный конец которой опущен на 1,5—2 см в стакан с ртутью. Через спирт пропускают оксид серы (IV), осушенный серной кислотой, налитой в промывалку:



Реакцию считают законченной, когда цинковая пыль полностью вступит в реакцию. Выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровывают и высушивают в эксикаторе над серной кислотой (лучше под вакуумом) и запаивают в ампуле. В сухом состоянии на воздухе дитионит цинка относительно устойчив. Его водный раствор является сильнейшим восстановителем.

### Ортофосфат цинка (кристаллогидраты)

Растворяют 2,5 г гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды и 5,8 г сульфата цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 400 мл воды. Затем эти растворы сливают. Выпавший осадок  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  отфильтровывают, промывают небольшим количеством горячей воды до исчезновения в промывных водах сульфат-иона.

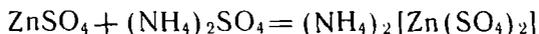
Тетрагидрат ортофосфата цинка представляет собой бесцветный кристаллический порошок, плохо растворимый в воде (растворимость при нагревании уменьшается), при 100 °С теряет две молекулы воды, превращаясь в дигидрат, при 190 °С образуется моногидрат, и выше 250 °С получается безводная соль.

### Карбонат цинка

Для приготовления карбоната цинка  $\text{ZnCO}_3$  приливают к 700 мл раствора сульфата цинка,  $c(\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4) = 0,1$  моль/л, охлажденно-го до температуры 3 °С, 300 мл раствора гидрокарбоната калия,  $c(\text{KHCO}_3) = 0,1$  моль/л, насыщенного оксидом углерода (IV) и охлажденного до той же температуры. Карбонат цинка выпадает в виде белого аморфного осадка, который оставляют кристаллизоваться на 3—4 дня при температуре ниже 10 °С, а затем еще на 2—3 дня при комнатной температуре (старение осадка). Мелкокристаллический осадок промывают декантацией водой до удаления сульфат-иона и высушивают при температуре не выше 110 °С. Выделить из водного раствора карбонат, отвечающий по составу средней соли, трудно.

### Дисульфатоцинкат аммония

Эквимольные количества сульфата цинка и сульфата аммония растворяют в минимальном количестве горячей воды. Раствор, если необходимо, фильтруют через воронку для горячего фильтрования и фильтрат охлаждают:



Выделившийся осадок отфильтровывают и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Гексагидрат дисульфатоцинката аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — бесцветное, хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество. На воздухе соль постепенно выветривается, поэтому ее следует хранить в хорошо закрытой склянке.

## Комплексное соединение цинка с этилендиаминдиуксусной кислотой

0,04 моль хлорида цинка растворяют в 85 мл дистиллированной воды и по каплям прибавляют раствор 0,04 моль этилендиаминдиуксусной кислоты (7 г) и 0,08 моль гидроксида натрия (3,2 г) в 20 мл воды. Выпавшие при стоянии бесцветные кристаллы промывают холодной водой, этанолом и высушивают на воздухе. Комплекс имеет состав  $[Zn(C_6H_{10}N_2O_4)] \cdot 3H_2O$ , на воздухе устойчив.

### § 6. КАДМИЙ

#### Металлический кадмий

Оксид кадмия помещают в трубку — стеклянную, или фарфоровую, или кварцевую, пропускают водород при 350—400 °С (ч. I, гл. I, § 1).

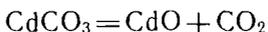
Кадмий получается в виде серого порошка. При 550—600 °С и выше он испаряется и конденсируется в виде капель на более холодных стенках трубки. Кадмий можно получить электрохимическим методом. Электролитом служит концентрированный раствор сульфата кадмия, подкисленный несколькими каплями серной кислоты, а электродами — платиновые пластинки.

Кадмий выделяется в виде мелкокристаллического порошка при плотности тока 0,1—0,3 А на 1 см<sup>2</sup> катода. При большей плотности тока металл получается в виде губки. При низкой концентрации сульфата также получается губка. В этом случае к электролиту добавляют твердый сульфат кадмия.

Кадмий очищают подобным же способом, но тогда анодом служит палочка очищаемого кадмия, а катодом — платиновая или кадмиевая пластинка. Полученный порошкообразный кадмий промывают водой, эфиром и высушивают. Дальнейшую очистку его проводят методом возгонки.

#### Оксид кадмия

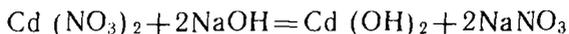
Разбавленный раствор нитрата кадмия обрабатывают раствором карбоната аммония. Осадок карбоната кадмия отсасывают, промывают водой, высушивают и прокаливают при 500—600 °С:



Оксид кадмия — коричневый порошок. Во влажном воздухе медленно переходит в карбонат.

#### Гидроксид кадмия

К разбавленному и горячему раствору нитрата кадмия приливают в небольшом избытке разбавленный горячий раствор гидроксида натрия (или гидроксида калия), не содержащего карбонат:



Осадок отсасывают, промывают свежeproкипяченной водой и высушивают при 40—50 °С.

Гидроксид кадмия легко поглощает оксид углерода (IV), переходя в карбонат. Поэтому для получения чистого гидроксида все операции нужно вести в отсутствие углекислого газа воздуха. Гидроксид кадмия образуется в виде белого порошка. Хранить его следует в хорошо закрытой склянке или запаянной ампуле.

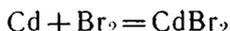
### Хлорид кадмия

Металлический кадмий хлорируют в трехколенной стеклянной трубке из тугоплавкого стекла при 600—700 °С (рис. 9, 10). Возгон хлорида кадмия собирают во втором колене трубки и ее запаивают. При более низких температурах хлорид кадмия остается в зоне реакции. Для получения больших количеств хлорида кадмия хлорирование проводят в кварцевых трубках (рис. 10). Возгон получается в сплавленном виде в холодном конце трубки, откуда его снимают металлическим стержнем.

Безводный хлорид кадмия можно получить из его кристаллогидрата. Для этого соль высушивают при 120—130 °С в сушильном шкафу, измельчают, помещают в стеклянную трубку и прокаливают в течение 2—3 ч в слабом токе сухого хлороводорода. Температуру следует повышать постепенно, начинать процесс со 150 °С и заканчивать при 400—450 °С. Безводный хлорид кадмия получают также хлорированием кадмия в токе хлороводорода при 450 °С. Для этого берут трубку из кварца или из тугоплавкого стекла.

### Бромид кадмия

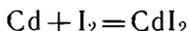
Металлический кадмий массой 3—4 г помещают в одно колено четырехколенной трубки из тугоплавкого стекла, перед ней ставят сосуд с бромом (рис. 14). Затем, вытеснив из трубки воздух смесью брома с азотом или водородом, ее нагревают до 550 °С. Образующийся бромид перегоняется в следующее колено трубки:



В слабом токе газовой смеси бромид еще раз можно возгонять. Для очистки от примеси брома бромид нагревают до расплавления в слабом токе азота. Бромид кадмия бесцветен, гигроскопичен; его хранят в запаянной трубке.

### Иодид кадмия

Кадмий в виде гранул или порошка помещают в коническую колбу, заливают водой и небольшим количеством этанола и добавляют кристаллический иод, взятый в недостатке, смесь нагревают до 40—50 °С:

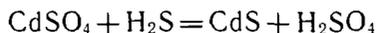


После обесцвечивания раствора его фильтруют и выпаривают

на водяной бане в фарфоровой чашке до образования значительного осадка. После охлаждения кристаллы отсасывают и высушивают в эксикаторе над серной кислотой. Иодид кадмия — кристаллический порошок, на воздухе устойчив.

### **Сульфид кадмия**

Цвет и кристаллическая форма сульфида кадмия зависят от условий осаждения. При пропускании сероводорода через подкисленный серной кислотой разбавленный раствор сульфата кадмия образуется кубическая модификация:

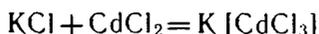


Из растворов галогенидов кадмия осаждается гексагональная модификация. Но полученный сульфид кадмия содержит небольшую примесь галогенид-ионов, от которых продукт практически отмыть нельзя.

Для получения лимонно-желтого сульфида смешивают сильно разбавленные растворы соли кадмия и сульфида натрия. Оранжево-желтый сульфид кадмия образуется при длительном пропускании сероводорода через взвесь гидроксида кадмия.

### **Трихлорокадмиат калия (гидрат и безводная соль)**

Приготавливают насыщенные горячие растворы хлоридов кадмия и калия, взятых в соответствии с уравнением реакции:



Растворы этих веществ сливают и охлаждают до 36,5 °С. При этом выпадает безводная соль  $\text{K} [\text{CdCl}_3]$ . Ниже этой температуры образуется одноводная соль. Безводную соль фильтруют при температуре несколько выше 36,5 °С. На воздухе она устойчива.

### **Комплексное соединение кадмия с этилендиаминдиуксусной кислотой**

Комплексное соединение состава  $[\text{Cd} (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4)]$  получается так же, как и соответствующее соединение цинка (см. выше), и с теми же количествами исходных веществ. На воздухе комплексное соединение устойчиво.

## **§ 7. РТУТЬ**

Ртуть фильтруют через сухой бумажный фильтр, в котором толстой иглой в средней и нижней частях делают несколько отверстий. При этом на фильтре остается осадок оксидов (они образуются при окислении кислородом воздуха металлов, растворенных в ртути). После многократного фильтрования образуется ртуть, пригодная для многих работ. Для получения более чистой ртути ее наливают в капельную воронку и по каплям вливают в цилиндр с 5—7%-ным раствором азотной кислоты. Проходя через слой кислоты, ртуть очищается. Эту операцию

следует повторить несколько раз. Металлы, не взаимодействующие с азотной кислотой, этим методом из ртути не удаляются.

Хранят ртуть в закрытых толстостенных склянках. Поверх ртути наливают небольшой слой воды, подкисленной несколькими каплями кислоты. При этом пары ртути не попадают в атмосферу, к тому же происходит ее постепенная очистка.

Пролитую ртуть собирают кисточкой из тонких медных проволочек, которые предварительно обрабатывают разбавленной серной кислотой для удаления оксидных пленок. Если капли ртути попали в щели, то их заливают концентрированным раствором хлорного железа, который переводит ртуть в каломель.

### Сплавы металлов со ртутью (амальгамы)

Сплавы металлов со ртутью получают одним из следующих методов:

1. Непосредственным соединением ртути с металлом. Металлы, имеющие на поверхности устойчивую оксидную пленку, медленно взаимодействуют со ртутью. Метод особенно часто применяется для получения амальгам щелочных металлов.

2. Электролизом растворов хлоридов металлов с ртутным катодом. Используются как водные, так и неводные растворители (спирты, пиридин и т. д.). Благодаря большому перенапряжению водорода на ртути при электролизе выделяются в первую очередь металлы, которые дают амальгамы.

3. Действием амальгам на растворы солей соответствующих металлов. Обычно в качестве исходного вещества используют амальгаму натрия. Растворенный натрий переходит в раствор в виде соответствующей соли, а ион вытесняемого металла дает новую амальгаму.

Более ограниченное применение находят другие методы, например контактное вытеснение благородных металлов из их солей ртутью и т. д. Представление о растворимости некоторых металлов в ртути дают данные, приведенные в таблице 7.

Таблица 7. Степень взаимодействия металлов с ртутью при температуре 18 °С (% по массе)

Металл	Растворимость	Металл	Растворимость	Металл	Растворимость
Li	0,09	Mg	0,24	Sn	0,62
Na	0,68	Ca	0,30	Bi	1,40
K	0,80	Ba	0,33	Cr	$3,1 \cdot 10^{-11}$
Rb	1,54	Zn	2,15	Fe	$1,00 \cdot 10^{-17}$
Cs	4,34	Cd	4,92	Co	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Cu	$32 \cdot 10^{-3}$	Tl	42,80	Ni	$5,9 \cdot 10^{-3}$
Ag	$4,2 \cdot 10^{-3}$	Pb	1,30		

Многие из этих металлов взаимодействуют с ртутью в больших количествах, но при этом образуются интерметаллические соединения, которые выделяются в виде осадка из жидкого раствора.

**Амальгама натрия.** В фарфоровую чашку помещают 2—3 г очищенного натрия, который полностью заливают парафиновым маслом. Чашку нагревают до расплавления натрия и к нему из капельной воронки приливают отдельными порциями 97 г ртути при помешивании натрия стеклянной палочкой. Постепенно амальгама затвердевает. Масло сливают декантацией, а амальгаму после промывания бензином переносят в хорошо закрывающуюся склянку. Подобным способом можно получить амальгамы других щелочных металлов.

**Амальгама кальция.** В фарфоровую чашку или стакан наливают 30—40 г ртути, которую сверху заливают 70—100 мл насыщенного раствора хлорида кальция (рис. 48). К ртути электрический ток подводят по платиновой или медной проволоке, которая от электролита изолирована стеклянной трубкой. Анодом служит угольный стержень.

Электролиз ведут при силе тока 1,5—2 А и напряжении в несколько вольт. При резком увеличении напряжения, которое возникает при образовании вблизи платиновой проволоки или на ее поверхности твердой амальгамы кальция, ртуть нужно перемешать для более равномерного распределения кальция.

При электролизе на аноде выделяется хлор, поэтому электролиз ведут под тягой. Раствор хлорида кальция сливают с амальгамы, промывают ее спиртом, затем эфиром и высушивают фильтровальной бумагой. Хранить амальгаму кальция нужно в закрытой склянке.

Таким способом можно получить амальгамы щелочных, щелочноземельных и многих других металлов.

**Амальгама стронция.** К насыщенному раствору хлорида стронция добавляют амальгаму натрия, содержащую 1—1,5% натрия, который через несколько минут почти полностью замещается в амальгаме на стронций, и только небольшая часть натрия вступает в реакцию с водой. Раствор хлорида стронция и хлорида натрия сливают с амальгамы, промывают ее спиртом, эфиром и высушивают фильтровальной бумагой. Хранить амальгаму следует в плотно закрытой склянке или в запаянной ампуле. Так же получают амальгамы металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений правее натрия.

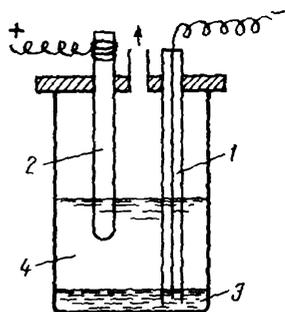
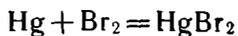


Рис. 48. Получение амальгамы кальция:

1 — медная проволока, опущенная в ртуть; 2 — графитовый анод; 3 — ртутный катод; 4 — раствор хлорида кальция.

## Дибромид ртути (II)

Помещают 1 мас. ч. ртути в колбу, приливают к ней 12 мас. ч. воды и нагревают смесь до 40 °С, прибавляют постепенно по каплям и взбалтывают 8 мас. ч. брома (тяга!):



После окончания реакции в растворе остается избыток брома, который удаляют кипячением. Горячий раствор быстро фильтруют и помещают для кристаллизации в холодную воду. Соль отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат при более низкой температуре, например при 30—40 °С. Для очистки дибромид ртути возгоняют. Для этого соль помещают в фарфоровую чашку и закрывают чашкой большего размера, в которую наливают воду. Нагревают соль на песочной бане до 220—250 °С (*тяга!*). Дибромид ртути  $\text{HgBr}_2$  — бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде, на воздухе устойчиво.

### Сульфид ртути (II)

Сульфид ртути (II)  $\text{HgS}$  существует в двух модификациях: красной, кристаллизующейся в гексагональной системе (киноварь), и черной. Для приготовления черной модификации несколько граммов ртути длительно растирают в фарфоровой ступке со стехиометрическим количеством серного цвета до образования однородной массы черного цвета:



Если небольшая часть ртути не вступила в реакцию, то ее удаляют. В этом случае продукт содержит небольшой избыток серы. Черный сульфид ртути (II) не имеет большого практического значения, а используется для получения красной модификации сульфида ртути (II). Все способы получения красного сульфида ртути (II) можно разделить на две группы: сухие и мокрые. Более эффективны мокрые способы.

**Сухой способ.** Черный сульфид постепенно превращается в красный при нагревании до 580 °С. Для этого черный сульфид ртути (II) в виде порошка возгоняют в железной реторте, но можно в трубке из фарфора или тугоплавкого стекла. Сульфид помещают в трубку в фарфоровой лодочке. Вытеснив из прибора воздух азотом или создав в приборе разряжение, нагревают его до 600 °С. Полученный сульфид ртути (II) оседает на холодных частях трубки (или реторты) в виде мелких кристалликов темно-красного цвета (часто он бывает загрязнен серой).

**Мокрый способ.** В водных растворах в зависимости от метода можно получить продукты различных оттенков. Черный сульфид ртути (II) переносят в концентрированный раствор гидроксида калия и нагревают, взбалтывая при 30—40 °С, в течение 2—3 ч до тех пор, пока взвесь не примет красную окраску. После этого нагревание следует прекратить, так как при дальнейшем нагревании масса делается снова темной. После охлаждения к смеси добавляют тройной объем воды, осадок отфильтровывают, промывают водой до исчезновения щелочной реакции в фильтрате и сушат при 70—75 °С. Описанный метод не всегда дает жела-

емые результаты, и не всегда получается сульфид необходимого цвета.

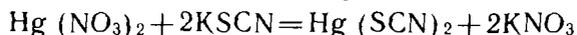
Другой способ, более длительный, заключается в обработке черного сульфида ртути (II) гидроксидом калия на холоде. Порошок черного сульфида заливают в колбе 8—10-кратным (по массе) количеством концентрированного раствора гидроксида калия и взбалтывают на вибраторе в течение 6—8 ч до перехода черного сульфида в красную модификацию. При отсутствии вибратора смесь оставляют (на сутки или более) до тех пор, пока не изменится цвет осадка сульфида. Время от времени ее нужно взбалтывать. Затем красный сульфид, как описано выше, отделяют от щелочи и высушивают. Сульфид ртути (II) на воздухе устойчив.

### **Нитрат ртути (II)**

3—5 мл ртути заливают в фарфоровой чашке 50 мл концентрированной азотной кислоты. После бурной реакции, протекающей с выделением оксида азота (IV), раствор выпаривают досуха. Если ртуть растворилась не полностью, то в чашку добавляют еще некоторое количество азотной кислоты. При перегревании осадка нитрата ртути (II) возможно его разложение с образованием оксида ртути (II). Нитрат ртути (II) на воздухе устойчив.

### **Роданид ртути (II)**

Готовят насыщенный раствор из 7 г нитрата ртути (II), в который для предупреждения гидролиза прибавляют небольшое количество азотной кислоты, и раствор из 2 г роданида калия или 1,5 г роданида аммония. Растворы сливают:



Образующийся белый мелкокристаллический осадок отделяют на воронке с отсасыванием, промывают 2—3 раза небольшими порциями воды и высушивают при 50—60 °С.

Роданид ртути (II) при 165 °С разлагается, причем продукты разложения занимают объем, значительно превышающий объем исходной соли (фараоновы змеи). На воздухе роданид ртути (II) устойчив.

### **Тетрароданомеркурат (II) калия и тетрароданомеркурат (II) аммония**

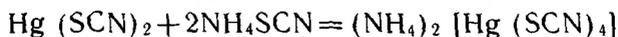
К 6,4 г роданида ртути (II) добавляют 4 г роданида калия, растворенного в 20 мл кипящей воды. Раствор некоторое время нагревают, затем охлаждают и отфильтровывают от возможного осадка сульфида ртути:



Фильтрат упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Иногда

ввиду большой растворимости вещества весь раствор застывает в белую кристаллическую массу. В этом случае продукт растирают и высушивают в эксикаторе над оксидом фосфора (V) или концентрированным раствором серной кислоты.

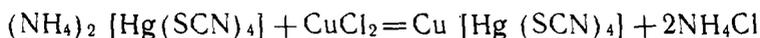
Аналогично готовят тетрароданомеркурат (II) аммония. Исходные вещества — роданид ртути  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  и роданид аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  — берут в соответствии с уравнением реакции:



Тетрароданомеркурат (II) аммония — белое, хорошо растворимое в воде вещество, на воздухе устойчив.

### **Тетрароданомеркурат (II) цинка, кадмия, меди, кобальта и других металлов**

На теххимических весах отвешивают тетрароданомеркурат (II) аммония и соответствующую растворимую соль цинка, меди, кадмия, кобальта и т. д. Соли берут в соответствии с уравнением реакции:



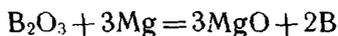
Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу. Цвет солей в основном определяется цветом катиона, входящего в состав соли. На воздухе эти соли устойчивы.

## **Глава IV**

### **ЭЛЕМЕНТЫ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

#### **§ 1. БОР**

**Восстановление магнием.** Для получения бора исходную смесь готовят из 1 мас. ч. высушенного порошкообразного магния и от 2 до 5 мас. ч. оксида бора. Сплавленный оксид предварительно растирают в ступке, а на пестик ступки надевают лист бумаги, что предупреждает разбрасывание веществ при растирании. Смесь помещают в шамотный, корундовый или в стальной тигель, закрывают его крышкой и прокачивают при 800—900 °С:



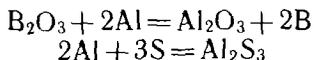
Реакция сопровождается выделением большого количества теплоты и продолжается всего лишь несколько секунд. При проведении реакции в фарфоровом тигле его нужно погрузить в песок, так как тигель обычно разрушается. *Работу нужно проводить под тягой и обязательно защищать глаза очками!* Если

исходный оксид содержит влагу даже в небольшом количестве, то реакция не пойдет, и смесь при нагревании вспучится.

Охлажденную смесь помещают в стакан с водой и небольшими порциями приливают концентрированную хлороводородную кислоту. После окончания бурной реакции раствор осторожно сливают и к продукту снова приливают кислоту. Смесь и кислоту снова сливают, бор промывают водой и высушивают.

Для дальнейшей очистки его непродолжительное время нагревают с разбавленной щелочью, которую отмыывают водой, а бор нагревают в течение 30 мин в платиновой чашке с плавиковой кислотой почти до полного ее испарения. После этого в чашку приливают воду и нагревают, а бор отфильтровывают. Бор содержит около 5% примесей.

**Восстановление алюминием.** 50 г тщательно обезвоженного оксида бора в виде крупки смешивают со 100 г алюминия и 75 г серы. Все вещества берут сухими и растертыми в порошок. Смесь помещают в шамотный или корундовый тигель и засыпают слоем зажигательной смеси, состоящей из 9 мас. ч. порошкообразного алюминия и 16 мас. ч. порошкообразной серы. Тигель ставят на кирпич или на глиняную подставку или, что еще лучше, вдавливают до половины в сухой песок, насыпанный в железный ящик (или баню). Зажигательную смесь поджигают при помощи ленты магния и сейчас же закрывают тигель крышкой. Реакция протекает бурно, с выделением большого количества теплоты:



За счет образования сульфида алюминия происходит выделение дополнительного количества теплоты и снижение температуры плавления шлака. После охлаждения тигель разбивают, из полученного продукта выбирают кусочки сульфида алюминия, который помещают в плотно закрывающуюся склянку. Бор с остатками шлака переносят в фарфоровую чашку или в стакан, заливают водой и выдерживают под водой в течение суток. Тогда оставшийся сульфид алюминия гидролизуеться, при этом выделяется большое количество сероводорода (*тяга!*):



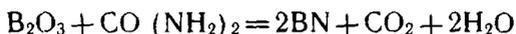
От гидроксида алюминия, образующегося при гидролизе сульфида алюминия, освобождаются многократной декантацией раствора, сливая воду вместе с взмученным в ней гидроксидом. Затем из оставшейся смеси выбирают кусочки полученного бора и промывают их в течение 10—15 мин разбавленной хлороводородной кислотой. После отделения поверхностных загрязнений препарат помещают в концентрированную хлороводородную кислоту для растворения примеси алюминия. Он растворяется медленно, в течение нескольких дней, при этом кусочки бора распадаются на мелкие кристаллики. Их отмывают декан-

тацией, кипятят в хлороводородной кислоте и опять отмывают. Для дальнейшей очистки от примесей бор кипятят в плавиковой кислоте (*тяга!*), которую отмывают на фильтре водой, а продукт высушивают в сушильном шкафу. Бор, полученный таким способом, содержит 16—17% алюминия, что соответствует примерно формуле  $B_{12}Al$ . Различные примеси, которые обычно имеются в алюминии (железо, медь, титан и др.), также попадают в бор. Реакция восстановления протекает только в том случае, если алюминиевый порошок достаточно мелок. Но применять алюминиевую пудру для восстановления нельзя.

Чистый бор представляет собой черный блестящий мелкокристаллический порошок.

### Нитрид бора

Готовят смесь из 1 мас. ч. тонко измельченного оксида бора и 2 мас. ч. карбамида. Смесь помещают в фарфоровый тигель, закрывают крышкой и нагревают постепенно, повышая температуру до 1000 °С:



Спекшуюся массу измельчают и промывают водой, в которую добавляют несколько капель хлороводородной кислоты. Продукт отсасывают, еще раз промывают водой и высушивают при 50—60 °С.

Нитрид бора — белый или несколько серый порошок, на воздухе относительно устойчив. При кипячении с водой постепенно разлагается.

### Метаборная и тетраборная кислоты

Метаборную  $HBO_2$  и тетраборную  $H_2B_4O_7$  кислоты получают путем длительного нагревания ортоборной кислоты  $H_3BO_3$  на воздухе (разделить их довольно трудно). Метаборная кислота образуется в пределах температур от 80 до 110 °С, тетраборная — от 140 до 160 °С.

### Перборат натрия

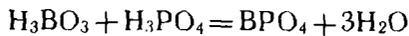
3 г тетрабората натрия и 0,4 г гидроксида натрия растворяют в минимальном количестве воды и к раствору приливают 4,5 мл 30%-ного раствора пероксида водорода в 2,2 мл воды:



Выделившийся через некоторое время кристаллический осадок пербората отфильтровывают, промывают холодной водой, этанолом, эфиром и высушивают на воздухе.

### Фосфат бора

Смешивают и тщательно перетирают в ступке эквивалентные количества борной кислоты и кристаллической фосфорной кислоты. Смесь нагревают до 80—100 °С:



Получается аморфный продукт. Для получения кристаллической формы продукт прокалывают при 850—950 °С в фарфоровом тигле. Фосфат бора — белое вещество, на воздухе устойчив.

## § 2. АЛЮМИНИЙ

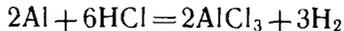
### Очистка алюминия зонной плавкой

В кварцевую трубку, расположенную горизонтально, насыпают немного оксида алюминия, на который помещают алюминиевую проволоку диаметром 3—4 мм и длиной 20 см. Работу по очистке проводят в аппарате (рис. 24) при температуре около 700—750 °С. Скорость движения расплавленной зоны около 1,5 мм/мин. Содержание таких примесей, как железо, медь, кремний, несколько уменьшается. На практике (в промышленности) расплавленную зону «проводят» около 10 раз в вакууме.

Для работы используют лодочки из чистого графита. Алюминий, очищенный таким способом, используют в полупроводниковой технике.

### Хлорид алюминия (безводный и гексагидрат)

Небольшое количество безводного хлорида алюминия удобно получать в четырехколенной стеклянной трубке (рис. 9). В первое колено помещают несколько граммов алюминия в виде проволоки или стружки. Проволоку предварительно очищают наждачной бумагой и обезвоживают эфиром. Нагревают алюминий до 350—400 °С и через слой пропускают хлороводород:



Возгон хлорида осаждается во втором колене трубки. Для очистки его нагревают в слабом токе хлороводорода; тогда хлорид алюминия перегоняется в третье колено трубки, которое запаивают. Хлорирование можно также вести с помощью сухого и чистого хлора. Хлорид алюминия — вещество белого цвета, гигроскопичен, поэтому его хранить нужно в запаянной пробирке.

Для получения гидрата хлорида алюминия металлический алюминий растворяют в 20—22%-ном растворе хлороводородной кислоты. Алюминий берут в избытке, затем профильтрованный раствор насыщают хлороводородом. Выпавший гексагидрат хлорида алюминия отфильтровывают, промывают концентрированной хлороводородной кислотой, высушивают между листами фильтровальной бумаги и помещают в плотно закрывающуюся склянку или запаивают в ампуле. На воздухе хлорид алюминия расплывается.

## Бромид алюминия

Для получения нескольких десятков граммов (или больших количеств) бромида алюминия помещают алюминиевые стружки или мелко нарезанную алюминиевую проволоку в реакционную трубку с изогнутым и суженным книзу концом и, нагрев его пламенем горелки до 350—400 °С, пропускают над алюминием пары брома (рис. 49).

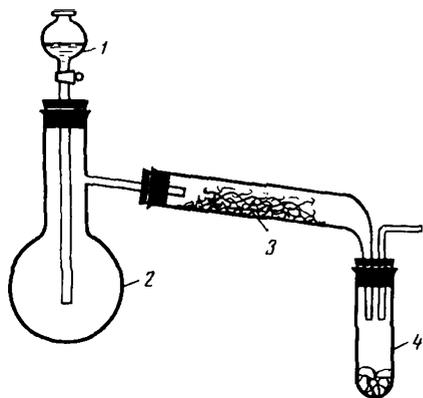


Рис. 49. Получение бромида алюминия:

1 — капельная воронка; 2 — перегонная колба; 3 — алюминий; 4 — приемник.

Для получения паров брома в перегонную колбу, нагретую на кипящей водяной бане, осторожно приливают по каплям бром из капельной воронки.

При этом пары поступают в реакционную трубку, взаимодействуют до образования бромида алюминия, который стекает в приемник. В качестве приемника можно пользоваться пробиркой или небольшой колбой.

Бромид алюминия плавится при 98 °С, и, если отходящий конец трубки для бромирования нагреть недостаточно, образующийся продукт может закрыть выходное отверстие. В этом случае бромид расплавляют осторожным нагреванием изогнутого вниз конца трубки.

При получении небольших количеств бромида алюминия удобно бромировать в трехколенной стеклянной трубке. Алюминий помещают в первое колено трубки, а собирают бромид (с примесью брома) во втором колене, которое и запаивают (рис. 14). Применяя четырехколенную трубку, можно (для очистки от растворенного брома) возгонять бромид в атмосфере оксида углерода (IV) или водорода.

Количество примеси непрореагировавшего брома в продукте можно значительно снизить во время получения бромида, для этого нужно пары брома пропускать медленно через слой алюминия. Для очистки значительных количеств бромида алюминия его перегоняют. В качестве холодильника пользуются короткой стеклянной трубкой, так как бромид алюминия кипит при 255 °С, а при 98 °С затвердевает в бесцветную плотную массу. Бромид алюминия в чистом состоянии — гигроскопическое вещество. Хранят его в запаянных ампулах.

## Иодид алюминия

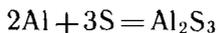
В трех- или четырехколенную трубку (рис. 15) вносят в первое колено ближе к суженному концу несколько граммов алюминиевых стружек или тонкую алюминиевую проволоку, а ближе к выходному концу трубки — несколько граммов иода

(несколько меньше рассчитанного количества). Затем в трубку пропускают слабый ток оксида углерода (IV) и алюминий нагревают до 350—400 °С. То место трубки, где помещают иод, нагревают до 80—100 °С. Пары иода, увлекаемые оксидом углерода (IV), взаимодействуют с алюминием, и иодид перегоняется в следующее колено трубки.

В токе оксида углерода (IV) иодид для очистки следует перегнать в следующее колено трубки и там запаять. Иодид алюминия в чистом виде представляет собой бесцветные листочки. Он сильно гигроскопичен, плавится при 188 °С, кипит при 427 °С. Хранить его следует только в запаянной ампуле.

### Сульфид алюминия

Приготавливают смесь из алюминиевого порошка и серы в соответствии с уравнением реакции:



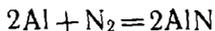
Берут крупинки алюминия размером 0,5 мм. Алюминиевая пудра для этой цели не годится. Плохо идет реакция с сильно окисленным алюминием. К смеси добавляют избыток серы в количестве 3—4% (от взятого количества). Смесь перетирают в ступке, помещают ее в шамотный или глиняный тигель и нагревают до 120—130 °С. Реакция при этом обычно не происходит. Затем смесь засыпают тонким слоем зажигательной смеси (§ 1, гл. II, ч. I) и поджигают лентой магния. Реакция протекает бурно, с выделением большого количества теплоты (*тяга, защитные очки!*). Тигель разбивают и пористую массу серого цвета переносят в плотно закрывающуюся склянку, так как сульфид алюминия легко гидролизуется от действия влаги воздуха.

Для получения небольших количеств сульфида алюминия кварцевую или фарфоровую лодочку с 2—3 г алюминиевых стружек или тонкой проволоки помещают в кварцевую или фарфоровую трубку. Вытеснив из трубки воздух сероводородом, осушенным оксидом фосфора (V) или силикагелем, ее нагревают до 700 °С, пропуская сероводород в течение 1,5—2 ч. Затем температуру поднимают до 1000 °С и еще пропускают сероводород в течение часа. После охлаждения сульфида в слабом токе сероводорода его быстро переносят в пробирку и запаявают. Чистый сульфид алюминия светло-желтого цвета. От примеси алюминия он окрашивается в серый цвет.

### Нитрид алюминия

Порошок алюминия взбалтывают с эфиром, сливают эфир и после испарения его 3—4 г алюминия в никелевой лодочке помещают в фарфоровую трубку, находящуюся в электропечи. Вытеснив воздух током чистого и совершенно сухого азота, печь нагревают до 820 °С, продолжая пропускать азот. Через 10—15 мин

трубку охлаждают азотом, полученный продукт измельчают в порошок:



Измельченный порошок снова помещают в печь и еще раз прокаливают в токе азота, лучше при более высокой температуре, например при 1100—1200 °С. Эта операция необходима, так как нитрид, образующийся на поверхности алюминия, покрывает его тонким слоем, что сильно замедляет окончание реакции. Для удаления возможной примеси непрореагировавшего алюминия порошок прокаливают при 600—700 °С в токе сухого хлороводорода. При этом образуется хлорид алюминия, который возгоняется, а нитрид остается без изменения.

Чистый нитрид алюминия AlN белого цвета. Во влажном воздухе он постепенно разлагается с выделением аммиака. Хранят его в запаянной ампуле или в склянке с шлифованной пробкой.

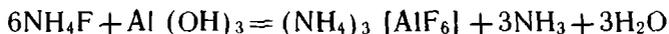
### Сульфат алюминия (кристаллогидрат)

К 1 мас. ч. порошкообразного алюминия приливают 40 мас. ч. 10%-ного раствора серной кислоты. Растворение алюминия в разбавленной серной кислоте идет медленно, поэтому нужно брать мелкий порошок алюминия. Раствор кипятят 4—5 ч в колбе с обратным холодильником, отфильтровывают от нерастворившегося алюминия и примесей, немного подкисляют серной кислотой, упаривают до  $\frac{2}{3}$  первоначального объема и охлаждают до 10 °С. При этом выпадает восемнадцативодный кристаллогидрат  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ . Выпавшие бесцветные кристаллы отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги.

В вакууме образуется кристаллогидрат с шестнадцатью молекулами воды, устойчивый до 50 °С (могут быть и другие, менее стойкие кристаллогидраты). Следы воды удаляются из них при 316 °С. На воздухе сульфат алюминия устойчив.

### Гексафторалюминат аммония

В платиновой чашке готовят теплый концентрированный раствор фторида аммония. Затем к нему отдельными порциями при перемешивании прибавляют свежесажженный и хорошо промытый гидроксид алюминия:



Окончание реакции узнают по прекращению растворения гидроксида алюминия. Для растворения осадка гидроксида к взвеси добавляют немного фторида аммония. Полученный раствор выпаривают до образования студенистого осадка, который отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают при 105 °С. Гексафторалюминат аммония — белый мелкокристаллический порошок, на воздухе устойчив.

## Гидроксоалюминат натрия

В 10 мас. ч. воды растворяют 13 мас. ч. гидроксида натрия и 4,5 мас. ч. гидроксида алюминия. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин, а затем охлаждают:



Горячий раствор фильтруют и фильтрат оставляют кристаллизоваться без доступа воздуха при 15—18 °С. Кристаллизация идет в течение многих дней, перемешивание ускоряет ее. Поэтому желательно раствор поместить в колбу и перемешивать мешалкой без доступа воздуха в течение многих часов до выделения осадка гидроксоалюмината натрия.

Мелкокристаллический порошок отсасывают и высушивают в вакуум-эксикаторе на глиняной пластинке.

Для получения  $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}]$  раствор кристаллизуют при 40—45 °С. Осадок промывают 50%-ным раствором щелочи, затем метанолом, ацетоном и высушивают в вакуум-эксикаторе. Из этого раствора при 100 °С можно выделить оксогидроксоалюминат натрия состава  $\text{Na}_4[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_{10}]$ . Хранить эти вещества нужно в отсутствие влаги и оксида углерода (IV) воздуха, в плотно закрытых склянках.

## Глава V

### ЭЛЕМЕНТЫ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

#### § 1. КРЕМНИЙ

##### Кремний

**Восстановление оксида кремния (IV) магнием** (аморфный кремний). Магний для реакции необходимо брать в недостатке, так как часть кремния дает силицид магния, к тому же кремний загрязняется магнием.

Реакционную смесь составляют из 1 мас. ч. порошкообразного магния и 3—4 мас. ч. порошкообразного оксида кремния (IV). Смесь растирают и помещают в пробирку из тугоплавкого стекла, а пробирку нагревают пламенем газовой горелки. Реакция протекает с выделением большого количества теплоты. После окончания реакции пробирку охлаждают и разбивают. Продукт реакции, состоящий из кремния, оксида магния и кремния с примесью силицида магния, очищают от осколков и погружают в воду, куда осторожно приливают небольшими порциями раствор хлороводородной кислоты (1:1). При этом образуется некоторое количество самовоспламеняющегося газа — силана. *Всю работу проводить под тягой!*

После окончания реакции кислый раствор хлорида магния

сливают и к смеси добавляют избыток концентрированной хлороводородной кислоты для более полного удаления магния. Смесь нагревают до кипения, охлаждают и промывают водой декантацией.

Для получения значительных количеств кремния реакцию проводят в шамотном или корундовом тигле. Смесь помещают в тигель, закрывают крышкой и сильно прокаливают в электрической печи. Затем массу обрабатывают (как описано выше).

Полученный кремний можно отделить от его оксида отмучиванием. Для этого порошок сильно взбалтывают с водой и взмученный кремний сливают. Эту операцию повторяют много раз (отмучивание происходит лучше, если оксид кремния (IV) был взят в виде мелкой крупки). Затем взвеси дают отстояться, воду осторожно сливают и полученный продукт очищают. Для этого его переносят в платиновую чашку, смачивают кремний водой и приливают плавиковую кислоту в таком количестве; чтобы она покрывала кремний, и 0,5—1 ч нагревают на слабом огне (*тяги!*) для удаления большей части кислоты. Затем смесь разбавляют водой (на 1 объем смеси 4 или 5 объемов воды), осторожно приливают концентрированную серную кислоту и выпаривают раствор до начала выделения белых паров оксида серы (VI). После того как раствор остынет, его разбавляют водой (на 1 объем раствора 5 или 6 объемов воды), кремний отфильтровывают, промывают водой и высушивают. При использовании этого метода значительное количество кремния теряется.

**Восстановление алюминием** (кристаллический кремний). 18 г оксида кремния (IV) (мелкий кварцевый песок) смешивают с 20 г алюминия и 24 г серы. Все вещества нужно брать в виде порошка и в сухом состоянии. Смесь помещают в шамотный или корундовый тигель и засыпают сверху тонким слоем зажигательной смеси. Реакцию проводят, как описано выше (рис. 3, 4).

После охлаждения тигель разбивают, а продукт реакции переносят в фарфоровую чашку, заливают водой и выдерживают под водой в течение суток до полного гидролиза сульфида алюминия. Эту работу нужно проводить под тягой, так как при гидролизе выделяется большое количество сероводорода. Образовавшийся гидроксид алюминия взмучивают в воде и отделяют декантацией от кусочков кремния. Кусочки очищают от шлака, отмывают в течение 10—15 мин хлороводородной кислотой для удаления поверхностных загрязнений, промывают водой, а затем длительное время нагревают с хлороводородной кислотой, пока кусочки кремния не распадутся на мелкие черные кристаллики. Эту операцию можно выполнять и при низкой температуре, обрабатывая продукт хлороводородной кислотой в течение 3—4 дней. Полученный кристаллический порошок обрабатывают в платиновой чашке плавиковой и серной кислотами, как описано выше.

При обработке кислотами кристаллики кремния очищаются

только с поверхности. Для получения более чистого кремния кусочки полезно растереть до тонкого порошка в стальной ступке, а затем еще раз обработать плавиковой и серной кислотами.

При работе с чистыми исходными веществами и после многократной очистки продукта реакции кислотами получают кремний, содержащий всего около 0,1% примесей.

**Восстановление цинком** (кристаллический кремний). В кварцевую или фарфоровую трубку длиной 70—80 см и диаметром 20—25 мм вводят лодочку с 5—10 г цинка, затем на расстоянии 27—30 см от лодочки (ближе к концу трубки) помещают открытую ампулу с 15—20 мл тетрахлорида кремния. Трубку укрепляют с небольшим наклоном в ту сторону, где помещается ампула с тетрахлоридом (рис. 50) кремния. Этот конец трубки закрывают резиновой пробкой и слегка нагревают, чтобы часть тетрахлорида испарилась. Как только пары, заполнив трубку и вытеснив из нее воздух, появятся в виде дыма из другого, открытого конца трубки, ее и с этой стороны нужно также плотно закрыть пробкой. Затем нагревают до 800—900 °С часть трубки, где находится лодочка с цинком. При этом цинк вступает в обменную реакцию с парами тетрахлорида кремния, и образуются пары летучего хлорида цинка, которые конденсируются в более холодных частях трубки, а в лодочке остается кремний.

Тетрахлорид кремния при хорошей герметичности прибора поступает из ампулы автоматически по мере расходования. Для ускорения реакции и предупреждения подсоса воздуха ампулу следует поместить в трубке на таком расстоянии от ее раскаленной части, чтобы тетрахлорид слегка нагревался, но не выше 45—50 °С. При более сильном нагревании пары тетрахлорида могут вытолкнуть пробки или разорвать трубку.

Время проведения реакции определяется температурой нагревания трубки: при 700 °С реакцию проводят в течение 3—4 ч, а при 800 °С — в течение 2—3 ч. При нагреве (выше 907 °С) цинк закипает, а реакция восстановления кремния протекает в газовой фазе; при этом кремний получается в аморфном состоянии главным образом на стенках трубки и частично в лодочке. Содержимое лодочки после охлаждения переносят в концентрированную соляную кислоту, в которой растворяется не вступивший в реакцию цинк. Кремний получается в кристаллическом состоянии и содержит только незначительное количество цинка. Если для образования кремния был применен технический цинк, то кремний будет содержать незначительные следы примесей, например титана, железа, магния.

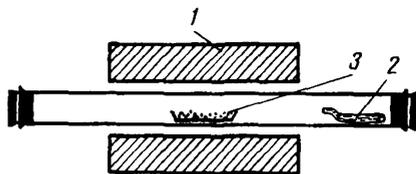
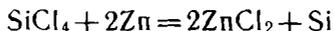


Рис. 50. Восстановление тетрахлорида кремния цинком:

1 — электропечь; 2 — ампула с тетрахлоридом кремния; 3 — лодочка с цинком.

## Очистка кремния транспортными реакциями

*Вариант 1.* Некоторую очистку кремния от металлов, активных по отношению к хлору (магний, цинк, кальций и т. д.), можно осуществить за счет своеобразного транспорта примесей в виде хлоридов. Кремний помещают тонким слоем в фарфоровую или кварцевую лодочку и прокаливают в атмосфере тетрахлорида кремния. Для этого лодочку помещают в кварцевую трубку, заполняют ее хлором и закрывают пробками. В одну из пробок вставляют газоотводную трубку с краном. При открытом кране трубку с кремнием нагревают в электропечи при 900—1000 °С. При этом образуется небольшое количество хлорида кремния (IV), который вступает на поверхности кремния в реакцию с примесями, например:



Скорость удаления примесей лимитируется скоростью их диффузии в очищенные поверхностные слои. Прокаливание проводят в течение 2—2,5 ч. Более эффективная очистка проходит, если в холодный конец трубки поместить открытую ампулу или лодочку с хлоридом кремния (IV) (рис. 50).

Спектральный анализ показывает, что примеси, имеющие небольшое сродство к хлору, например медь, этим методом из кремния не удаляются.

*Вариант 2.* Очистку кремния можно провести за счет транспорта кремния в виде хлорида кремния (II). Можно применить ампульный метод (рис. 22). Ампулу заполняют парами хлорида кремния (IV) или хлором. Горячий конец ампулы должен иметь температуру 1100 °С, холодный — 900 °С, что практически осуществляется за счет некоторого выдвигания ампулы из печи.

Транспорт кремния можно проводить в потоке газа. Для этого лодочку с очищенным кремнием помещают в кварцевую трубку, которую нагревают до 1100—1200 °С (рис. 22, 23). Переносчиком кремния является смесь хлорида кремния (IV) с водородом. Ее получают, пропуская водород через промывалку с хлоридом кремния (IV), который с кремнием дает субхлорид  $\text{SiCl}_2$ .

Там, где трубка выходит из печи, при температуре около 900 °С идет реакция диспропорционирования



и кремний отлагается в виде игольчатых кристаллов. Более летучие хлориды оседают на более холодных стенках.

При проведении опыта нужно следить, чтобы не было проскоков смеси газов. Поэтому трубка должна иметь небольшой диаметр, а лодочки должны плотно входить в трубку. Можно кремний поместить толстым слоем непосредственно в трубку, от неочищенного отделяют механически.

## Тетрахлорид кремния

Для получения небольших количеств тетрахлорида кремния 3—4 г порошкообразного кремния помещают в первое колено трех- или четырехколенной трубки (рис. 9), заполняют ее хлором и при 300—400 °С пропускают над кремнием ток сухого хлора, не содержащего кислород (иначе на поверхности кремния будет образовываться оксид кремния (IV), препятствующий реакции хлорирования). Тетрахлорид кремния конденсируется во втором и третьем коленах трубки, которые полезно охладить (положить на них бумажки, смоченные водой). Но и в этом случае часть тетрахлорида уносится током хлора. Для конденсации тетрахлорида к трубке лучше присоединить небольшой холодильник или конденсатор-приемник в виде U-образной трубки, помещенной в охлаждающую смесь или снег. U-образную трубку с продуктом можно запаковать.

Полученное вещество содержит некоторое количество растворенного хлора, его отделяют перегонкой тетрахлорида через раскаленную трубку с кремнием, которую помещают между перегонной колбой и холодильником. При этом образуется некоторое количество полихлоридов. Более простой метод очистки продукта от хлора — настаивание тетрахлорида со ртутью, образующуюся при этом каломель и избыток ртути отделяют фильтрованием, а фильтрат для окончательной очистки перегоняют. Для получения значительных количеств хлорида кремния (IV) используют специальную установку (рис. 7).

Хлорированию можно также подвергнуть высокопроцентный ферросилиций. Поскольку при его хлорировании образуется значительное количество хлорида железа (III), необходимо обеспечить его конденсацию, чтобы отделить от легкокипящего хлорида кремния (IV). Для этого используют трубку из кварцевого или тугоплавкого стекла и ферросилиций помещают в начало трубки. Хлорид железа (III) конденсируется в другом конце трубки, а тетрахлорид поступает в холодильник, а затем в приемник (рис. 7). Ферросилиций нагревают пламенем газовой горелки. При достаточно сильном токе хлора ферросилиций за счет выделяющейся теплоты сильно разогревается (до красного каления). В этом случае горелку убирают или несколько замедляют ток хлора. Получаемый хлорид кремния (IV) загрязнен хлоридом железа (III), хлоридами других элементов (серы, марганца и т. д.), а также оксидом и гидроксидом кремния (IV), которые образуются за счет кислорода и паров воды, обычно содержащихся в хлоре. Для очистки хлорид кремния (IV) непосредственно в приемнике взбалтывают в течение 10—15 мин с небольшим количеством ртути, а затем перегоняют в обычном перегонном аппарате, соединив приемник с холодильником, а последний — с предварительно высушенным приемником. В качестве приемника может служить длинная пробирка, в которой продукт запаивают.

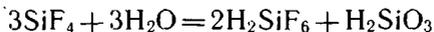
Для получения чистого кремния, используемого в полупроводниковой промышленности, хлорид кремния (IV) перегоняют, используя кварцевые ректификационные колонки. Вместо тарелок их часто заполняют большим количеством мелких колечек, сделанных из тонких кварцевых нитей.

### Бромид кремния

Кремний помещают в первое колено четырехколенной трубки и бродируют при 600 °С (рис. 14), как описано при получении бромидов. Бромид кремния собирается в виде прозрачной желтоватой жидкости. Для очистки его возгоняют в токе азота или водорода. Бромид легко подвергается гидролизу. Поэтому для хранения его оставляют в третьем колене трубки, которую запаивают.

### Гексафторокремниевая кислота

**Гидролиз тетрафторида кремния.** В колбу для перегонки, снабженную капельной воронкой, помещают 20 г смеси растертого кварцевого песка и фторида кальция, взятых в равных количествах, приливают 35 мл концентрированной серной кислоты и нагревают (*тяга!*). Газоотводную трубку колбы опускают в стакан с дистиллированной водой (50 мл). Выделяющийся тетрафторид кремния, попадая в воду, гидролизуется:



Чтобы кремниевая кислота не закупорила выходное отверстие газоотводной трубки, тетрафторид пропускают в воду через ртутный затвор, т. е. конец газоотводной трубки опускают в небольшой стаканчик со ртутью, помещенный в стакан с водой. После прекращения выделения газа раствор гексафторокремниевой кислоты отфильтровывают от кремниевой кислоты. Осадок отжимают на фильтре пестиком и промывают водой. Раствор гексафторокремниевой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) хранят в парафиновой или железной посуде.

**Взаимодействие плавиковой кислоты с оксидом кремния (IV).** В железную чашку наливают 70—90%-ный раствор плавиковой кислоты и добавляют небольшими порциями мелко растертый кварц до прекращения его растворения. Если раствор сильно нагреется, чашку нужно охладить льдом. После окончания реакции раствор декантируют на фильтр и фильтрат собирают в железный или парафинированный сосуд.

При охлаждении концентрированного раствора гексафторокремниевой кислоты выделяется дигидрат в виде бесцветных кристаллов. В безводном состоянии кислота неизвестна. Водные растворы кислоты можно длительное время хранить и в стеклянной посуде. Соли гексафторокремниевой кислоты получают путем ее нейтрализации соответствующими карбонатами или гидроксидами. Соли на воздухе устойчивы.

## § 2. ОЛОВО

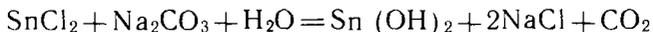
### Серое олово

Серое олово, или  $\alpha$ -модификация его, известная под названием оловянной чумы, образуется ниже  $13,2^\circ\text{C}$ . Но этот процесс без соответствующих катализаторов идет медленно. Оловянные стружки или мелкораздробленное олово заливают в колбе 10%-ным раствором гексахлоростанната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ , закрывают пробкой и помещают на несколько суток в холодильник. Полученный серый порошок отфильтровывают, промывают холодной разбавленной хлороводородной кислотой и высушивают при низкой температуре в вакуум-эксикаторе. При нагревании оно переходит в обычное тетрагональное олово ( $\beta$ -модификация).

Для получения гексахлоростанната аммония, используемого в качестве катализатора, в стакане смешивают равные объемы безводного тетрахлорида олова и воды и добавляют немного  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Кристаллический осадок  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  отфильтровывают, промывают небольшим количеством этанола и высушивают на воздухе.

### Оксид олова (II)

Оксид олова (II)  $\text{SnO}$  можно получить из хлорида олова (II)  $\text{SnCl}_2$ , концентрированный раствор которого подкисляют хлороводородной кислотой во избежание гидролиза, в случае надобности фильтруют, а затем прибавляют небольшими порциями концентрированный раствор карбоната натрия до щелочной реакции. Раствор вместе с выпавшим осадком немного упаривают в фарфоровой чашке, которую во избежание окисления олова прикрывают крышкой или часовым стеклом:



Осадок промывают декантацией, используя горячую воду, переносят на фильтр и промывают карбонатом натрия до исчезновения хлорид-иона в промывных водах.

Отмытый осадок, окрашенный в серый цвет, высушивают при  $130\text{--}150^\circ\text{C}$ . Продукт содержит некоторое количество четырехвалентного олова. Для получения чистого продукта гидроксид олова нужно осаждать, фильтровать, промывать и высушивать в отсутствие кислорода.

Оксид олова (II) можно также получить термическим разложением оксалата олова (II), который получают из хлорида олова (II). Для этого к концентрированному подкисленному кислотой раствору хлорида олова (II) приливают концентрированный раствор щавелевой кислоты до тех пор, пока не прекратится выделение осадка. Тогда его отфильтровывают, промывают водой и высушивают при  $160^\circ\text{C}$ . После этого осадок прокаливают при  $250^\circ\text{C}$  в токе оксидов углерода или в отсутствие воздуха, для чего оксалат олова (II) помещают в

небольшую пробирку с газоотводной трубкой, конец которой опускают в стаканчик со ртутью:



При высоких температурах оксид олова (II) быстро и почти нацело разлагается по реакции диспропорционирования с образованием металлического олова и оксида олова (IV). Это разложение начинается в атмосфере нейтрального газа при 385 °С, а на воздухе уже при 235 °С. Цвет оксида олова (II) черный с различными оттенками в зависимости от температуры прокаливания и от размеров частиц.

### Оксид олова (IV)

Чистое олово растворяют при нагревании в избытке концентрированной азотной кислоты (*тяга!*):



Раствор разбавляют большим количеством холодной воды. Выпавший при этом белый осадок гидратированного оксида олова (IV) после нагревания несколько раз промывают декантацией, отфильтровывают и снова промывают в фильтре с отсосом. Затем полученный продукт высушивают, прокалывают в фарфоровом тигле при 700—800 °С. Оксид олова (IV) белого цвета, на воздухе он устойчив.

### Оловянные кислоты

Тетрахлорид олова  $\text{SnCl}_4$  растворяют в воде и добавляют избыток раствора аммиака:

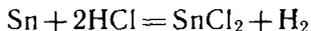


Осадок  $\alpha$ -оловянной кислоты выдерживают несколько часов под раствором, а после этого отсасывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают до удаления ионов хлора.

Для получения  $\beta$ -оловянной кислоты  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  несколько граммов гранулированного олова нагревают (*тяга!*) в фарфоровой чашке на водяной бане с концентрированной азотной кислотой ( $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$ ) до полного превращения олова в белое вещество. Образовавшийся осадок много раз промывают декантацией, применяя чистую воду (пробы на азотную кислоту с дифениламином). После этого продукт отсасывают и высушивают на воздухе.  $\beta$ -Оловянная кислота — порошок белого цвета, почти нерастворимый в кислотах, при нагревании постепенно переходит в оксид олова (IV). На воздухе оловянные кислоты устойчивы.

### Хлорид олова (II) (дигидрат)

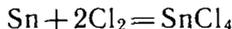
Металлическое олово растворяют при нагревании на водяной бане в 27—30%-ном растворе хлороводородной кислоты:



На каждые 100 мл кислоты нужно брать около 70 г олова. Полученный раствор отфильтровывают и кристаллизуют в эксикаторе в атмосфере оксида углерода (IV) над концентрированной серной кислотой. Можно также раствор выпарить в колбе при 35—37 °С до начала выпадения кристаллов и охладить. Для ускорения выпаривания и для предупреждения окисления олова в колбу полезно пропускать оксид углерода (IV). Полученные кристаллы дигидрата  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отсасывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают при 35—36 °С. На воздухе соль относительно устойчива, при температуре 37,7 °С образуется раствор хлорида олова (II) в кристаллизационной воде.

### Хлорид олова (IV)

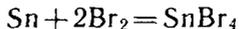
Для получения небольших количеств хлорида олова (IV) в первое колено четырехколенной трубки помещают гранулированное олово (рис. 9) и, заполнив ее сухим хлором (по возможности не содержащим кислорода), нагревают в токе хлора при 250—280 °С:



Хлорид олова (IV) конденсируется в виде жидкости в другом конце трубки, откуда осторожным нагреванием его можно перегнать в третье колено. Для получения значительных количеств хлорида олова (IV) используют прибор, изображенный на рисунке 8.

### Тетрабромид олова

В перегонную колбу помещают несколько граммов олова, закрывают ее пробкой с вставленной капельной воронкой. К отводящему концу перегонной колбы присоединяют хлоркальциевую трубку. В воронку наливают бром (*тяга!*) и по каплям его приливают к олову:



Реакция протекает с выделением большого количества теплоты, поэтому колбу нужно охлаждать. Бром растворяется в образующемся бромиде и при взбалтывании соединяется с оловом. Горячую дымящуюся жидкость переливают в длинную пробирку (*тяга!*) и нагревают для удаления брома до обесцвечивания продукта. После этого пробирку с продуктом запаивают.

## § 3. СВИНЕЦ

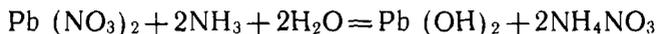
Для получения свинца один из его оксидов помещают в стеклянную трубку и при 350—400 °С пропускают водород, кото-

рый вследствие легкой восстанавливаемости оксидов свинца не следует специально осушивать (рис. 1, 2). Свинец получается в виде мелких капель.

**Очистка свинца зонной плавкой.** Свинец помещают в лодочку длиной около 20 см и проводят его очистку (рис. 24). Расплавленную зону (300—350 °С) перемещают со скоростью около 1,5 мм/мин. При очистке происходит уменьшение примесей олова, сурьмы, кадмия, индия, ртути и некоторых других металлов. Примесь висмута почти не удаляется. При строго горизонтальном положении трубки очистку можно вести при помещении палочки свинца непосредственно в трубку. Поскольку свинец легко окисляется на воздухе, трубку необходимо присоединить к вакуумному насосу, хотя бы водоструйному.

### Гидроксид свинца

Насыщенный раствор нитрата или ацетата свинца разбавляют в отношении 1:1, прибавляют к нему раствор аммиака до слабого запаха:



Выпавший белый осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают прокипяченной водой и высушивают при 50—60 °С. При этом возможно загрязнение продукта следами карбоната свинца, чтобы избежать этого, все описанные операции проводят в атмосфере азота или аргона.

Состав продукта примерно соответствует формуле  $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в зависимости от степени высушивания. Гидроксид свинца (II) на воздухе постепенно переходит в карбонат. Хранить его нужно в плотно закрытой склянке.

### Оксид свинца (II)

Оксид свинца  $\text{PbO}$  дает две модификации: желтую и красную. Выше 488,5 °С красная модификация переходит в желтую. Следовательно, ниже 488,5 °С желтая модификация находится в метастабильном состоянии.

Любой оксид свинца при нагревании разлагается и дает оксид свинца (II), плавящийся при 890 °С. При быстром охлаждении его образуется желтая модификация в кристаллическом состоянии. Ее плавят в серебряном или корундовом тигле (в фарфоровом тигле она несколько загрязняется примесью оксидов кремния), расплавленную массу для застывания выливают на керамическую плитку. При нагревании оксидов свинца до 500 °С желтая модификация получается в виде мелкокристаллического порошка.

Для образования красной модификации гидроксид свинца (II) нагревают до 140—150 °С и выдерживают при этой температуре около 0,5—1 ч. Оксид свинца (II) на воздухе устойчив.

### Ортоплюмбат (IV) свинца (II)

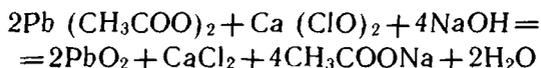
Ортоплюмбат (IV) свинца (II)  $Pb_3O_4$  (сурик) стехиометрического состава получают при взаимодействии соответствующих количеств плюмбита и плюмбата натрия. Но можно использовать и более простой метод, дающий иногда продукт с несколько пониженным содержанием кислорода. Нитрат свинца прокаливают при 540—550 °С, постепенно повышая температуру. Вначале, около 530 °С, образуются основные соли, которые затем разлагаются. Выше 560 °С ортоплюмбат (IV) свинца (II) постепенно разлагается с отщеплением кислорода и переходит в желтую модификацию — оксид свинца (II). На воздухе  $Pb_3O_4$  устойчив.

### Метаплюмбат (IV) свинца (II)

Основной карбонат свинца в фарфоровой чашке или тигле прокаливают сначала при 220 °С. При этом образуются основные карбонаты переменного состава. Затем температуру повышают до 250 °С. Метаплюмбат (IV) свинца (II)  $Pb_2O_3$  серого цвета, на воздухе устойчив.

### Оксид свинца (IV)

К раствору из 10 г ацетата свинца (II) в 25 мл воды приливают раствор 5 г гидроксида натрия в 45 мл воды. Затем добавляют профильтрованный раствор 7 г технического гипохлорита кальция (можно заменить 14 г хлорной извести) в 100 мл воды. Смесь нагревают при перемешивании до кипения и несколько минут кипятят:



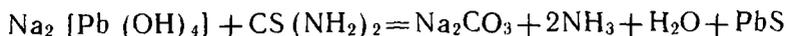
Темно-коричневый осадок отфильтровывают, промывают разбавленной азотной кислотой (1:10), а затем водой и высушивают при 120—140 °С. На воздухе оксид свинца (IV) устойчив.

### Сульфид свинца (II)

В 100 мл воды растворяют 7,5 г ацетата свинца и добавляют по каплям при взбалтывании концентрированный раствор гидроксида натрия до растворения выпавшего гидроксида свинца (II):



К этому раствору приливают раствор 1,7 г тиокарбамида в 100 мл воды. Смесь при помешивании нагревают и кипятят в течение нескольких минут:



Черный кристаллический осадок сульфида свинца (II)  $PbS$  отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают при 50—60 °С. На воздухе сульфид свинца (II) устойчив.

## § 4. ТИТАН

### Титан

Чистый титан в настоящее время получают восстановлением хлорида титана (IV) магнием в атмосфере аргона. Наличие загрязнений (следов оксидов, кислорода, водорода, азота, паров воды) приводит к загрязнению титана оксидами, нитридами, гидридами. Поэтому в обычных лабораторных условиях получить чистый титан практически нельзя.

Для получения небольших количеств загрязненного титана можно воспользоваться реакцией восстановления тетрахлорида титана гидридом натрия:



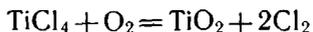
3—4 г натрия помещают в небольшую колбу с ксилолом или толуолом и нагревают жидкость почти до кипения. После охлаждения жидкость сливают с натрия. Очищенный от оксидов натрий вынимают пинцетом из колбы и помещают в железную лодочку, согнутую из листового железа, и тут же заливают эфиром. Эфир сливают, еще раз натрий заливают эфиром и, слив его, лодочку помещают в кварцевую, фарфоровую или в крайнем случае стеклянную трубку из тугоплавкого стекла. Через трубку пропускают водород до вытеснения эфира, затем трубку в токе водорода нагревают до 250—300 °С с целью получения гидрида натрия.

К реакционной трубке присоединена перегонная колба с 10—15 мл тетрахлорида титана. После получения гидрида натрия ток водорода переключают и пропускают его сначала через колбу с тетрахлоридом титана, а затем в реакционную трубку. Водород захватывает пары тетрахлорида, которые проходят над гидридом натрия. Трубку в это время постепенно нагревают до 350 °С, а затем до 550—600 °С.

Водород, применяемый для получения гидрида и в качестве газоносителя, не должен содержать паров воды и кислорода. В лодочке получается гидрид титана и хлорид натрия. После охлаждения трубки лодочку вынимают, отмывают хлорид натрия водой, титан промывают эфиром и высушивают. На воздухе титан устойчив.

### Оксид титана (IV)

Через фарфоровую или кварцевую трубку, помещенную в электрическую печь, нагретую до 650—750 °С, пропускают смесь паров хлорида титана (IV) с кислородом:



Для этого между источником кислорода (баллон, газометр с кислородом и т. д.) и трубкой для разложения присоединяют промывную склянку с хлоридом титана (IV), через которую пробулькивает кислород. Оксид титана (IV) получается в виде бе-

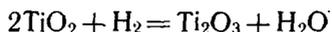
лого рыхлого налета на стенках трубки, с которых его снимают с помощью стеклянной палочки.

При медленном пропускании газовой смеси через раствор и при более высоких температурах оксид титана (IV) получается в виде мелкокристаллического порошка. Хлор, образующийся во время реакции, необходимо отводить в тягу.

По другому методу оксид титана (IV) получают гидролизом хлорида титана (IV). Хлорид титана прибавляют по каплям (*тяга!*) в 10—15-кратное количество воды. Взвесь гидроксида титана (IV) нагревают почти до кипения, отфильтровывают, промывают, высушивают и прокаливают при 500—600 °С. На воздухе оксид титана (IV) устойчив.

### Оксид титана (III)

Фарфоровую лодочку с навеской оксида титана (IV) помещают в кварцевую или фарфоровую трубку и, вытеснив воздух водородом, прокаливают его 1,5—2 ч при 1100—1200 °С в токе сухого водорода (рис. 1):



Полученный продукт после охлаждения в токе водорода взвешивают и рассчитывают формулу. Содержание кислорода в оксиде титана (III) может в некоторых пределах колебаться. Оксид титана (III) синего цвета, на воздухе устойчив.

### Гидрид титана

Губчатый или порошкообразный титан помещают в стеклянную трубку и, вытеснив из нее воздух водородом, нагревают металл в токе чистого водорода при 350—400 °С (рис. 1, 2). После пропускания избытка водорода продукт охлаждают в токе водорода.

Для гидрирования нужно применять совершенно сухой и не содержащий кислорода водород, так как кислород и пары воды активно соединяются с титаном и переводят его в оксид титана (IV).

Гидриду титана, получаемому таким методом, соответствует формула  $\text{TiH}_{0,5}$ — $\text{TiH}_{1,5}$ . Гидрид титана имеет более серый цвет по сравнению с металлом, на воздухе устойчив.

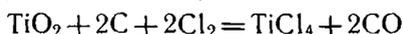
### Хлорид титана (IV)

Исходное вещество для получения тетрахлорида титана — оксид титана (IV) — растирают с сажой (соотношение масс оксида титана (IV) и углерода 2:1), замешивают на минеральном или растительном масле и формуют небольшие шарики (диаметром 0,5—0,8 см). Шарики помещают в тигель с крышкой, засыпают угольным порошком и прокаливают в течение 10—15 мин при 600—800 °С. В качестве связующего вещества вместо масла можно применять декстрин, а сажу заменить порошком угля.

Реакция хлорирования идет при температуре около 850 °С

(рис. 7). Ее можно проводить и при несколько более низкой температуре, но выход продукта при этом процессе значительно снижается, а расход хлора увеличивается.

Можно также прокаленную смесь оксида титана (IV) и угля поместить в фарфоровую или кварцевую трубку и при 850—900 °С пропустить ток хлора:



Конец трубки для хлорирования закрывают пробкой с газоотводной трубкой, которая соединяется с холодильником и приемником. При получении небольших количеств тетрахлорида титана приемником может служить U-образная трубка, охлаждаемая снегом или охладительной смесью.

При получении 1—2 мл хлорида титана (IV) процесс можно вести в трехколенной трубке из тугоплавкого стекла. В первое колено трубки помещают предварительно прокаленную при 500—600 °С смесь оксида титана (IV) и угля. Хлорирование проводят при 800—850 °С. Второе колено трубки, где конденсируется хлорид титана, нужно охлаждать, например поместить на него фильтровальную бумагу, смоченную водой. В этом же колене хлорид титана (IV) и запаивают.

Для удаления из продукта растворенного хлора его настаивают в течение 2—3 дней с небольшим количеством ртути. Затем хлорид профильтровывают через бумажный фильтр. Для очистки хлорида титана (IV) его можно перегнать, используя обычный перегонный аппарат, соединения отдельных частей которого делаются при помощи корковых пробок.

Хлорид титана (IV) при обычной температуре представляет собой бесцветную летучую жидкость, дымящуюся на воздухе вследствие гидролиза. Хранить хлорид титана (IV) следует в запаянной ампуле.

### Бромид титана (IV)

Бромид титана (IV) получают действием паров брома на прокаленный оксид титана (IV), смешанный с сажей в соотношении 2 : 1 или 4 : 3 по массе.

Реактором служит трехколенная трубка из тугоплавкого стекла. Смесь из 10 г оксида титана (IV) и 7,5 г чистой сажи или порошкообразного древесного угля помещают в первое колено трубки для бромирования. К реактору присоединяют перегонную колбу, на отводной трубке которой имеется кран. В колбу наливают 15 мл брома (*работать под тягой!*) и быстро закрывают пробкой, в которую вставлена трубка с тройником. Тройник соединяет колбу и реактор с источником оксида углерода (IV) CO<sub>2</sub> (аппарат Киппа).

Перед бромированием воздух и следы влаги вытесняют из прибора осушенным оксидом углерода (IV). Вытесняют воздух сначала из колбы, а затем из реактора. Смесь нагревают в токе оксида углерода до 300 °С. Если во втором колене трубки собира-

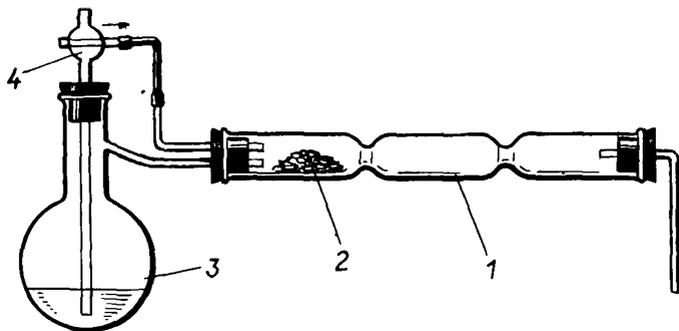
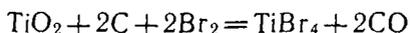


Рис. 51. Получение бромида титана (IV):

1 — трехколенная трубка; 2 — смесь оксида титана и угля; 3 — колба с бромом; 4 — тройник.

ется некоторое количество влаги, ее удаляют прогреванием этой части трубки. Затем первое колено трубки нагревают до  $600^{\circ}\text{C}$ , а колбу с бромом до  $25\text{--}28^{\circ}\text{C}$  и, открыв кран, в колбу пускают слабую струю оксида углерода (IV). Пары брома, увлекаемые газом, поступают в реактор. Избыточные, не вступившие в реакцию пары брома вытесняются оксидом углерода (IV), выходят из прибора через хлоркальциевую трубку, насаженную на конец реактора, и поглощаются раствором щелочи:



Бромид титана (IV), образующийся при бромировании, возгорается и конденсируется во втором колене трубки. Необходимо следить, чтобы продукт не конденсировался в суженной части трубки, и узкую часть (перетяжку) осторожно прогревают.

После окончания процесса, который длится около  $15\text{--}20$  мин, и после того, как трубка полностью остынет, прекращают нагревание колбы и приостанавливают подачу паров брома. После этого для удаления брома прибор с полученным продуктом некоторое время прогревают при  $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$  в токе оксида углерода (IV), а затем, продолжая пропускать его, дают остыть прибору. Продукт запаивают в среднем колене трубки.

Если требуется получить значительное количество бромида титана (IV), количество исходных веществ соответственно увеличивают и бромирование проводят в фарфоровой или кварцевой трубке, соединенной с приемником. Приемником может служить колба, снабженная хлоркальциевой трубкой или ртутным затвором.

Для очистки сырой продукт перегоняют, собирают фракцию, кипящую при  $231^{\circ}\text{C}$ , настаивают с ртутью и еще раз перегоняют.

Части прибора для перегонки должны соединяться на шлифах или при помощи корковых пробок, так как пары бромида титана (IV) постепенно разрушают резиновые пробки и при этом продукт несколько загрязняется. В качестве прибора для перегонки можно также воспользоваться ретортой, отводящий конец которой

изогнут книзу и опущен через корковую пробку в колбу-приемник. С воздухом прибор должен быть соединен через хлоркальциевую трубку. Размеры прибора выбирают соразмерно с количеством перегоняемого тетрабромида.

Бромид титана (IV) плавится при 39 °С и в чистом виде представляет собой кристаллы янтарно-желтого цвета. Он очень гигроскопичен и легко подвергается гидролизу. Хранить его следует в запаянных ампулах.

## Глава VI

### ЭЛЕМЕНТЫ ПЯТОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

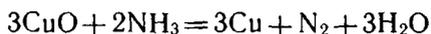
#### § 1. АЗОТ

##### Азот

Азот часто используется в лаборатории как переносчик газа, летучих хлоридов, для заполнения сосудов при хранении некоторых веществ, а также для получения нитридов.

Азот в баллонах содержит незначительное количество кислорода. Для очистки его пропускают при 600—650 °С через фарфоровую трубку, наполненную магниевыми стружками. Тогда часть азота расходуется на образование нитрида магния, а кислород полностью связывается магнием.

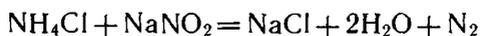
Небольшое количество азота получают в простой установке. В колбу наливают концентрированный раствор аммиака, который подогревают. При этом аммиак проходит через промывалку с концентрированной щелочью, затем поступает в трубку, нагретую до 550—600 °С и наполненную гранулированным оксидом меди (II):



Влажный азот пропускают через промывалку с концентрированным раствором щелочи, через колонки, заполненные битым стеклом и смоченные серной кислотой, а окончательно его сушат в колонке, наполненной оксидом фосфора (V) и битыми или нарезанными стеклянными трубками.

Из воздуха азот получают так: воздух из газометра сначала поступает в промывалку с концентрированной щелочью или серной кислотой (предварительная осушка), а затем направляется в фарфоровую трубку, наполненную железными или медными стружками и нагретую до 650—700 °С. При этом получается азот, пригодный для большинства препаративных целей. Для дальнейшей очистки азот можно пропускать через фарфоровую трубку, наполненную магниевыми или кальциевыми стружками и нагретую до 600—650 °С. Чтобы уменьшить расход железа или меди, азот из газометра можно предварительно пропустить через 2—3 промывалки с щелочным раствором пирогаллала.

Небольшое количество азота получается при взаимодействии солей аммония с нитритами. Колбу для перегонки заполняют на  $\frac{1}{3}$  объема насыщенным раствором хлорида аммония. Раствор нагревают почти до кипения и приливают к нему по каплям из воронки насыщенный раствор нитрита натрия или калия. Каждая капля раствора нитрита вызывает своеобразное вскипание раствора, и выделение азота идет толчками:



Для удаления следов оксидов азот пропускают через трубку с медными стружками, нагретыми до 650—700 °С. Если нужен сухой азот, то его направляют в поглотительную колонку с оксидом фосфора (V) или силикагелем.

### Смесь азота и водорода

Смесь азота и водорода можно использовать во многих случаях, например в качестве переносчика хлоридов (при их возгонке), для создания инертной атмосферы. Эту смесь приготовить легче, чем чистый азот.

В перегонную колбу наливают концентрированный раствор аммиака и соединяют ее через промывалку с фарфоровой трубкой, наполненной гранулами никеля или кусочками проволоки из никеля или железа. Трубку помещают в электрическую печь и нагревают до 800—1000 °С. Затем постепенно нагревают колбу с аммиаком, который, попадая в трубку под действием температуры и катализатора (никеля), разлагается на водород и азот:



Выходящую газовую смесь (для улавливания возможных следов аммиака) пропускают через колонку, наполненную оксидом фосфора (V), или через стеклянные трубки, смоченные серной кислотой. При отсутствии никеля в качестве катализатора можно использовать железо в виде тонкой проволоки или стружки. В азоте может содержаться около 0,4% аммиака, его улавливают  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### Оксид азота (IV)

Оксид азота (IV) получается при термическом разложении нитратов тяжелых металлов, например, нитрата свинца (IV):



Реакцию проводят при 450—500 °С в пробирке с газоотводной трубкой, куда помещают 4—5 г нитрата свинца, смешанного с таким же количеством кварцевого песка. Выделяющийся газ направляют в систему, потребляющую оксид азота (IV), или в трубку с перетяжками, которую запаивают. Оксид азота (IV) обычно несколько загрязнен кислородом.

Для получения оксида азота (IV) в жидком виде в колбу для перегонки помещают 50—70 г сухого нитрата свинца (II), смешан-

ного с таким же количеством кварцевого песка. Колбу закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Газоотводящую трубку соединяют с приемником-пробиркой для запаивания, помещенной в охлаждающую смесь, имеющую температуру не выше 0 °С. В качестве приемника удобно также воспользоваться U-образной трубкой, помещенной в охлаждающую смесь. Реакцию проводят при 450 °С. Оксид азота (IV) получается в виде жидкости, окрашенной в зеленоватый цвет вследствие наличия в ней примеси оксида азота (III).

Для его удаления через газоподводящую трубку в систему пропускают сухой воздух или кислород. При этом N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> частично испаряется, а частично окисляется до оксида азота (IV).

Оксид азота (IV) — это димер N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, жидкость желтоватого цвета, кипит при 20,7 °С. Хранить оксид азота (IV) следует в небольших количествах (1—1,5 г) только в запаянной ампуле.

### Концентрированная азотная кислота

К нитрату калия или натрия, помещенному в реторту, приливают такое количество концентрированной серной кислоты, чтобы она полностью покрыла соль. Реторту соединяют с круглодонной колбой (рис. 52), которую помещают в охлаждающую смесь (снег и хлорид натрия). Реторту постепенно нагревают на песчаной бане (*тяга!*), сначала до 100 °С, затем до 120 °С. Реакцию считают законченной, когда в реторте останется желтоватая жидкость и азотная кислота почти перестанет перегоняться в приемник.

Для получения значительных количеств азотной кислоты реакцию выполняют в перегонной колбе, соединенной при помощи стеклянного шлифа с холодильником. Азотная кислота 90—98%-ная окрашена растворенными оксидами азота в бурый цвет. Для их удаления через кислоту продувают некоторое время воздух, предварительно пропущенный через трубку с фильтром из ваты.

### Иодид аммония

К 10 г растертого в порошок иода приливают из конической колбы 60 мл 3%-ного раствора пероксида водорода и 28 мл 10%-ного раствора аммиака. В результате реакции должен получиться прозрачный раствор иодида аммония:

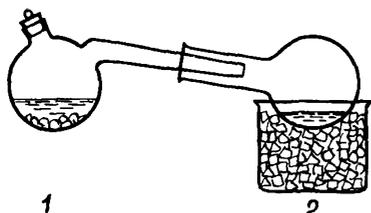


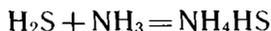
Рис. 52. Получение концентрированной азотной кислоты:

1 — обогреваемая реторта; 2 — охлаждаемый приемник для кислоты.

Если раствор окрашен в желтый цвет, к нему приливают еще некоторое количество пероксида водорода. Раствор кипятят, фильтруют и выпаривают в фарфоровой чашке до образования бесцветных или слабоокрашенных кристаллов. Иодид аммония при нагревании возгоняется. Хранят его в закрытой склянке или в запаянной ампуле.

### Гидросульфид аммония

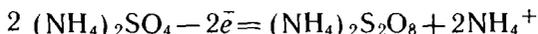
В колбу или пробирку объемом 35—40 мл, закрытую пробкой с двумя стеклянными трубками, наливают 20 мл эфира, помещают колбу в снег или лед и через эфир пропускают попеременно (примерно в равных количествах) очищенные аммиак и сероводород (тяга!):



Выпавшие из эфира кристаллы гидросульфида быстро отфильтровывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги, помещают в охлажденную пробирку и запаивают. Гидросульфид аммония  $\text{NH}_4\text{HS}$  — белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде и спирте и нерастворимый в эфире и бензоле. На воздухе легко разлагается. Хранить его нужно в запаянной ампуле. Давление аммиака и сероводорода над гидросульфидом при комнатной температуре равно 46 кПа, поэтому на воздухе он постепенно разлагается.

### Пероксодисульфат аммония

Пероксодисульфат аммония получают электрохимическим окислением сульфата аммония:

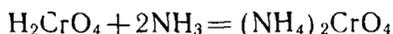


В стеклянную ванну или стакан наливают охлажденную серную кислоту, разбавленную в отношении 1 : 1. В эту же ванну помещают керамический (глиняный) стакан с насыщенным раствором сульфата аммония. В качестве анода используют платиновую проволоку, изогнутую в виде спирали. Катодом служит свинцовая трубка, например оболочка электрического кабеля, которой несколько раз обвивают керамический стакан. Через трубку для охлаждения электролита пропускают холодную воду. Электролиз проводят при плотности тока 2,5—3 А/см<sup>2</sup>. Напряжение зависит от сопротивления ванны. Оно обычно составляет 10—20 В. На аноде выделяется некоторое количество кислорода и озона.

Ввиду плохой растворимости пероксодисульфата аммония он выпадает в ячейке в виде осадка. Через 4—6 ч электролиз прекращают, бесцветный кристаллический осадок пероксодисульфата отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр, промывают один раз холодной водой и высушивают при 50—60 °С. На воздухе пероксодисульфат аммония устойчив.

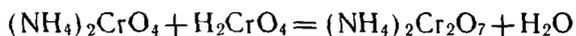
### Хромат и дихромат аммония

Растворяют 10 г оксида хрома (VI) в 10 мл воды и приливают к нему при помешивании отдельными порциями раствор аммиака до сильного запаха и появления желтой окраски:



Раствор немного выпаривают, осадок хромата аммония отфильтровывают при температуре 50—60 °С.

Для получения дихромата аммония отвешивают эквивалентные количества хромата аммония и оксида хрома (VI), приготавливают при нагревании насыщенные растворы, которые сливают вместе:



Раствор выпаривают, охлаждают и красно-коричневый кристаллический порошок отфильтровывают. Дихромат аммония обладает большой растворимостью в горячей воде. Поэтому, если соль не выпадает при охлаждении, раствор снова немного выпаривают и опять охлаждают. Осадок отфильтровывают и высушивают при 40—50 °С. На воздухе хромат и дихромат аммония устойчивы.

### **Гидроортофосфат аммония и натрия (тетрагидрат и безводная соль)**

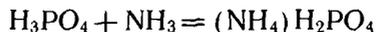
Смешивают насыщенные горячие растворы, в которых имеется 5 мас. ч. гидроортофосфата натрия и 2 мас. ч. гидроортофосфата аммония. При медленном охлаждении выпадают бесцветные кристаллы натрийаммонийфосфата:



Их отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают между листами фильтровальной бумаги. На воздухе соль постепенно выветривается, поэтому ее нужно хранить в закрытой склянке. При 79 °С соль плавится в кристаллизационной воде и, теряя воду и разлагаясь, превращается в безводную соль  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . При 200 °С она переходит в пиррофосфат  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , а выше 240 °С — в метафосфат  $(\text{NaPO}_3)_x$  различной степени полимеризации.

### **Дигидроортофосфат аммония**

Дигидроортофосфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  готовят, прибавляя к концентрированному раствору аммиака при охлаждении малыми порциями раствор фосфорной кислоты до тех пор, пока раствор (отдельная проба) не перестанет давать с хлоридом бария осадок фосфата:



Полученный раствор концентрируют при слабом нагревании до начала кристаллизации; выпавшие после охлаждения прозрачные кристаллы соли отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе.

Дигидроортофосфат аммония можно приготовить также из гидроортофосфата аммония, к раствору которого прибавляют фосфорную кислоту до изменения желтой окраски метилового оранжевого в оранжевую (в отдельной пробе), а затем оставляют кристаллизоваться.

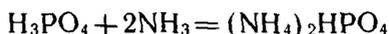
В производственных условиях дигидроортофосфат аммония готовят насыщением 70%-ного раствора ортофосфорной кислоты аммиаком. Этот метод можно применять и в лаборатории. В стакан

объемом 50 мл наливают около 15 мл 70%-ного раствора ортофосфорной кислоты и насыщают ее при перемешивании аммиаком. По мере нейтрализации раствор нагревается; необходимо следить, чтобы его температура не превышала 112 °С, так как выше этой температуры поглощение аммиака резко уменьшается. Соль начинает выпадать задолго до окончания нейтрализации. Конец реакции определяют в отдельной пробе по метиловому оранжевому.

Раствор охлаждают, выпавшие бесцветные кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают при температуре 100 °С. Соль следует хранить в плотно закрытой склянке.

### Гидроортофосфат аммония

Раствор фосфорной кислоты нейтрализуется при охлаждении небольшими порциями концентрированного аммиака, а затем прибавляют его в избытке до резкого запаха и оставляют кристаллизаться при комнатной температуре:

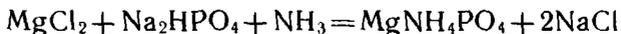


Прибавлять аммиак следует до щелочной реакции (в отдельной пробе по фенолфталеину). Полученный раствор упаривают, выпавшие при этом кристаллы отсасывают, промывают концентрированным аммиаком, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат непродолжительное время на воздухе в термостате при температуре не выше 60 °С. При температуре 100 °С соль переходит в однозамещенную (с отщеплением аммиака).

Для нейтрализации фосфорной кислоты можно пользоваться также карбонатом аммония. Гидроортофосфат аммония на воздухе постепенно разлагается с выделением аммиака, поэтому его нужно хранить в хорошо закупоренной склянке.

### Ортофосфат аммония-магния

Растворяют в 100 мл воды 6—7 г хлорида или нитрата магния, прибавляют 10—15 г хлорида аммония и 20—25 мл раствора аммиака. Раствор немного подогревают, если нужно, профильтровывают и после охлаждения добавляют к нему 20—25 мл насыщенного раствора гидроортофосфата натрия:



Белый кристаллический осадок ортофосфата аммония-магния  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  отфильтровывают, промывают водой и высушивают при 40—50 °С. Около 100 °С соль частично теряет аммиак. При сильном прокаливании образуется пирофосфат магния.

## § 2. ФОСФОР

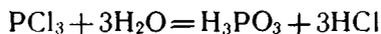
### Возгнанный оксид фосфора (V)

Технический оксид фосфора (V) частично содержит оксид фосфора (III), а иногда и следы фосфора. Для очистки его возгоняют.

Оксид фосфора (V) массой 4—5 г быстро переносят в первое колено трехколенной трубки из тугоплавкого стекла и нагревают ее до темно-красного каления. При этом оксид возгоняется в слабом токе (в 1 с один пузырек) сухого кислорода. Сушить кислород следует, пропуская его через промывалку с серной кислотой и колонку со свежим оксидом фосфора (V). Оксид фосфора (V) запаивают в той же трубке.

### Фосфористая кислота

Фосфористую кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_3$  получают гидролизом хлорида фосфора (III):



Хлорид фосфора (III) помещают в промывную склянку и продувают через него при 60 °С воздух, который вместе с парами хлорида направляют в две поглотительные склянки с водой, охлаждаемые льдом до 0 °С. Реакцию считают законченной после того, как в поглотительных склянках получится кашицеобразная масса, состоящая из фосфористой кислоты и небольшого количества хлороводородной кислоты. Эту массу извлекают из поглотительных склянок, помещают на стеклянный фильтр, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат в вакуум-эксикаторе над твердым гидроксидом калия.

Гидролиз можно осуществить и другим способом: например, из капельной воронки приливают по каплям хлорид фосфора (III) в воду. Колбу с водой обязательно нужно поместить в охлаждающую смесь, так как в результате гидролиза выделяется большое количество теплоты. Полученный раствор нагревают до 80—85 °С для удаления воды и хлороводорода и оставляют в эксикаторе над оксидом фосфора (V). Фосфористая кислота выкристаллизовывается в виде бесцветной кристаллической массы. Она расплывается во влажном воздухе, температура плавления ее 73,6 °С. При нагревании в результате окислительно-восстановительного процесса кислота разлагается с выделением ядовитого фосфина и фосфорной кислоты. Хранить фосфористую кислоту следует в запаянной ампуле или в склянке с пришлифованной пробкой.

### Хлорид фосфора (III)

Наибольшее количество хлорида фосфора (III)  $\text{PCl}_3$  можно получить в трехколенной трубке (рис. 9). В первое колено трубки помещают смесь 3—4 г красного фосфора с крупным кварцевым песком или битым фарфором. Вытесняют воздух хлором, фосфор подогревают до воспламенения и продолжают пропускать хлор (со скоростью 1 пузырек в 1 с). После того как во втором колене появится  $\text{PCl}_3$ , его нагревают в пламени горелки и перегоняют в третье колено. Когда соберется 2—3 мл хлорида фосфора (III), трубку отсоединяют, тут же закрывают пробками и запаивают. Если из жидкого хлорида фосфора (III) выкристаллизовывает-

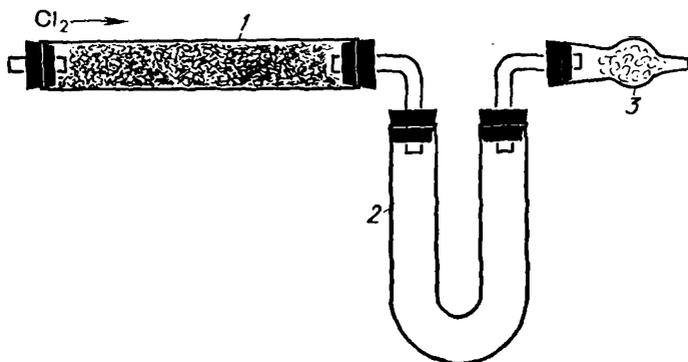


Рис. 53. Получение хлорида фосфора (III):

1 — трубка с фосфором и битым фарфором; 2 — приемник; 3 — хлоркальциевая трубка.

ся вещество, значит, образовался хлорид фосфора (V), что обусловлено проскоками свободного хлора через слой фосфора.

На воздухе хлорид фосфора (III) подвергается гидролизу.

Для получения 10—20 мл  $PCl_3$  используют видоизмененную установку (рис. 53). В этом случае фосфора берут больше и приемник помещают в охлаждающую смесь, так как температура кипения  $PCl_3$  равна 75—76 °С.

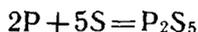
### Хлорид фосфора (V)

Хлорид фосфора (V)  $PCl_5$  получают в тех же приборах, что и хлорид фосфора (III) (рис. 9 и 53). Вначале получают хлорид фосфора (III). Затем продолжают пропускать хлор, и в жидкости появляются кристаллы хлорида фосфора (V). Хлорирование продолжают до полной кристаллизации жидкости. При получении хлорида фосфора (V) необходимо брать небольшие количества фосфора. Например, при получении 2 г  $PCl_5$  (см. рис. 9) фосфора нужно взять около 0,3 г, а при получении 20 г  $PCl_5$  (см. рис. 53) фосфора нужно взять около 3 г.

Хлорид фосфора (V) во влажном воздухе подвергается гидролизу. Получать это вещество в больших количествах не рекомендуется.

### Сульфид фосфора (V)

Тщательно растирают 1 мас. ч. красного фосфора и 2,58 мас. ч. серного цвета. Лодочку с этой смесью помещают в трубку из тугоплавкого стекла и нагревают в слабом токе сухого оксида углерода (IV). Температуру постепенно повышают (300—350 °С) до образования однородной жидкости; после охлаждения ее образуется серо-желтое кристаллическое вещество. Его растирают и запаивают в пробирке:



Сульфид фосфора (V) очищают возгонкой в трехколенной стеклянной трубке в слабом токе сухого оксида углерода (IV) при 500—550 °С или перекристаллизацией из горячего сероуглерода, в котором он немного растворяется. На влажном воздухе вещество подвергается гидролизу.

### § 3. СУРЬМА

#### Сурьма

В трубку из тугоплавкого стекла помещают 2—3 г оксида сурьмы (III) и, вытеснив воздух водородом, восстанавливают ее (рис. 1, 2). При 600 °С сурьма получается в виде порошка, а при 700 °С — в виде мельчайших капелек. Для получения значительных количеств сурьмы ее восстанавливают в фарфоровой трубке.

#### Оксид сурьмы (V)

Оксид сурьмы (V)  $Sb_2O_5$  образуется обезвоживанием гидратированного оксида  $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ , который можно легко получить, или растворением металлической сурьмы в азотной кислоте с последующим выпариванием кислоты, или гидролизом хлорида сурьмы (V). Прокаливают  $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$  при 270 °С.

Выше этой температуры происходит постепенное отщепление кислорода, и продукт загрязняется оксидом сурьмы (III, V). При прокаливании ниже 270 °С процесс дегидратации может не дойти до конца. Все оксиды сурьмы светло-желтого цвета, при комнатной температуре на воздухе устойчивы.

#### Оксид сурьмы (III, V)

Оксид сурьмы (III, V)  $Sb_2O_4$  получают прокаливанием оксида сурьмы (V) при 920 °С. Выше этой температуры постепенно отщепляется кислород, и продукт загрязняется оксидом сурьмы (III).

#### Хлорид сурьмы (V)

При непосредственном хлорировании металлической сурьмы образуется в зависимости от температуры и скорости пропускания хлора смесь  $SbCl_5$  и  $SbCl_3$ . Она служит исходным веществом для получения обоих хлоридов.

Хлорируют небольшие количества сурьмы в трехколенной трубке (рис. 9). Сурьму помещают в первое колено, и образующаяся при небольшом нагревании в токе хлора смесь хлоридов перегоняется во второе колено трубки. После окончания хлорирования через трубку еще некоторое время пропускают хлор; при этом хлорид сурьмы (III) переходит в хлорид сурьмы (V) — жидкий при обыкновенной температуре. Второе колено запаивают.

Для удаления из продукта растворенного хлора через трубку следует пропустить ток сухого оксида углерода (IV) или сухого

воздуха. Большие количества хлорида сурьмы (V) удобно получать в приборе, изображенном на рисунке 7.

Для очистки значительных количеств хлорида сурьмы (V) его перегоняют в аппарате с глубоким вакуумом (перегонка под обычным давлением вызывает частичное разложение). Хлорид сурьмы (V) представляет собой маслянистую жидкость с желтоватым оттенком. Он легко испаряется и подвергается гидролизу, поэтому хранить его следует только в запаянной ампуле.

### Оксохлорид сурьмы

К 10 г хлорида сурьмы (III) приливают 7—7,5 мл воды. Смесь хорошо перемешивают и оставляют стоять несколько суток. Выделившиеся бесцветные кристаллы  $SbOCl$  отсасывают (можно отжать или отфильтровать), промывают эфиром и высушивают. От действия воды  $SbOCl$  подвергается гидролизу с образованием гидроксида сурьмы (III).

### Хлорид сурьмы (III)

Исходным веществом для получения хлорида сурьмы (III) служит смесь хлоридов сурьмы, получаемая хлорированием сурьмы (см. выше). Смесь хлоридов помещают в колбу с обратным холодильником, добавляют к ней избыток порошкообразной сурьмы и кипятят для удаления хлорида сурьмы (V) в течение 1 ч:

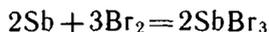


Для очистки хлорида сурьмы (III) его перегоняют, добавив в колбу небольшое количество порошкообразной сурьмы. Холодильнику должна служить короткая стеклянная трубка с воздушным охлаждением. Кипит хлорид сурьмы (III) при 223 °С.

Части прибора изготовляют из тугоплавкого стекла и соединяют на шлифах, так как хлориды сурьмы при повышенной температуре быстро разрушают пробки. Хлорид сурьмы (III) можно очищать также и возгонкой. Лодочку с 3—4 г этого вещества помещают в длинную стеклянную трубку. Из прибора вытесняют воздух оксидом углерода (IV), азотом или смесью азота с водородом, а затем, продолжая пропускать газ, нагревают трубку до 120—150 °С. При этой температуре хлорид сурьмы (III) перегоняется в холодный конец трубки, который после охлаждения запаивают. Хлорид сурьмы (III) — белое кристаллическое вещество с температурой плавления 73 °С, во влажном воздухе гидролизует; хранить его следует в запаянных ампулах.

### Бромид сурьмы (III)

Сурьму массой 4—5 г помещают в первое колено четырехколенной трубки (рис. 14) и нагревают пламенем горелки до 400—450 °С в токе паров брома, полученного пропусканием сухого оксида углерода (IV) через реторту или колбу, в которую налито 5—6 мл брома:



Образующийся бромид сурьмы (III) перегоняется в следующее отделение трубки, где он и конденсируется в виде желтоватой кристаллической массы. Его очищают от брома и других примесей возгонкой. Для этого прекращают ток брома и всю трубку прогревают (до 200—250 °С), а затем после некоторого охлаждения нагревают колено с бромидом сурьмы (до 280 °С), пропуская слабый ток оксида углерода (IV). Продукт собирают в другом колене трубки, где его и запаивают. Бромид сурьмы (III), полученный по этому способу, содержит примесь оксобромиды. Для получения чистого бромида сурьмы (III) возгонку проводят в вакууме при температуре 250—270 °С. Хранить его следует в запаянной ампуле или в склянке с притертой пробкой.

### Иодид сурьмы (III)

14 г иода и 7 г сурьмы, растертые в тонкий порошок, насыпают в колбу, приливают 300 мл перегнанного толуола и кипятят смесь около 20—30 мин до растворения большей части исходных веществ:



Затем горячий раствор фильтруют через воронку с пористой стеклянной пластинкой и охлаждают. Выпавшие кристаллы иодида сурьмы (III) отсасывают и для удаления толуола выдерживают в вакуум-эксикаторе. Можно также промыть кристаллы небольшими порциями хлорида углерода (IV) и высушить в вакууме или на воздухе. Из маточного раствора при испарении толуола можно получить дополнительное количество иодида. Для очистки его возгоняют при 180—200 °С в стеклянной трубке в атмосфере сухого оксида углерода (IV) или же в вакууме.

### Сульфид сурьмы (III)

Оксид сурьмы (III) растворяют при небольшом нагревании до насыщения в хлороводородной кислоте (1 : 1). Нерастворившуюся часть отфильтровывают и через фильтрат пропускают сероводород. Можно так же в кислый фильтрат при взбалтывании отдельными порциями вливать раствор сульфида натрия:



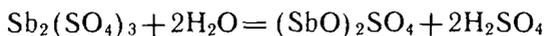
Оранжевый осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают при 50—60 °С. На воздухе он устойчив.

### Сульфаты сурьмы и антимонита

В фарфоровой чашке растворяют при нагревании 5—6 г оксида сурьмы (III) в 10—12 мл концентрированной серной кислоты. Вылавшие после охлаждения игольчатые кристаллы  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой и для освобождения от серной кислоты промывают эфиром, толуолом или ксилолом. Сульфат сурьмы (III) — бесцветное кристалличе-

ское вещество, расплывающееся на воздухе. Хранить его следует в запаянной ампуле.

Для получения сульфата антимонита к сульфату сурьмы (III) приливают 10-кратное количество воды и после взбалтывания оставляют на сутки:



Осадок отфильтровывают и высушивают при 80—100 °С. Сульфат антимонита — порошок белого цвета, на воздухе устойчив, в воде нерастворим, но растворим в кислотах с образованием соответствующих солей сурьмы.

#### **Тиоантимонат натрия**

Берут 6 г сульфида сурьмы (III)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , растворяют в 30 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия, добавляют 3 г серного цвета или истертой в порошок серы и кипятят при непрерывном перемешивании, пока оранжево-красная окраска раствора не перейдет в желтую:

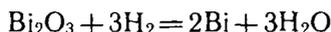


Горячий раствор профильтровывают и выпаривают до начала кристаллизации. Если раствор будет мутным, то к нему добавляют немного  $\text{NaOH}$ .

### **§ 4. ВИСМУТ**

#### **Висмут**

Фарфоровую лодочку с оксидом висмута (III) помещают в фарфоровую трубку или в трубку из тугоплавкого стекла и восстанавливают его водородом при 380—400 °С (рис. 1, 2). Висмут образуется в виде мелких капелек:



Можно восстанавливать оксид висмута (III) непосредственно в стеклянной трубке и полученный продукт запаять в ней. На воздухе висмут устойчив.

**Очистка висмута зонной плавкой.** Очистку висмута проводят так же, как и очистку свинца (рис. 24). Ввиду легкоплавкости висмута расплавленная зона имеет температуру около 300—350 °С. Метод позволяет снизить содержание железа, алюминия, хрома, марганца и др.

#### **Оксид висмута (V)**

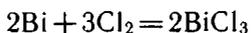
Гидроксид или оксохлорид висмута (III) взбалтывают в растворе гидроксида натрия ( $\rho = 1,37—1,38 \text{ г/см}^3$ ), нагревают почти до кипения и при нагревании пропускают хлор, пока взвесь не примет равномерную коричневую окраску.

Взвесь отфильтровывают, промывают горячей, а затем холодной

ной водой и высушивают при 60—80 °С. Для получения более чистого продукта рекомендуется перед высушиванием осадок прогреть в концентрированной азотной кислоте, разбавить раствор в два раза водой, отфильтровать и высушить. При 120 °С осадок постепенно теряет воду и переходит в оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , который имеет красно-коричневую окраску (нестехиометричен).

### Хлорид висмута (III)

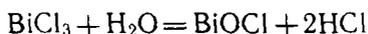
Измельченный висмут массой 5—6 г помещают в первое колено четырехколенной трубки (рис. 9) и, вытеснив воздух хлором, металл нагревают в токе хлора при температуре 450—500 °С:



Образующийся хлорид возгоняется и конденсируется во втором колене трубки. Для очистки его перегоняют в слабом токе хлора в третье колено, хлор вытесняют оксидом углерода (IV), а  $\text{BiCl}_3$  запаивают. Хлорид висмута (III) — бесцветное кристаллическое вещество, на воздухе устойчив.

### Оксохлорид висмута

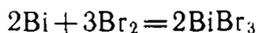
Берут 3 г оксида висмута (III) и растворяют при нагревании в 100—150 мл хлороводородной кислоты. Раствор, если нужно, фильтруют и к фильтрату добавляют горячей воды, затем кипятят до появления взвеси:



Для укрупнения кристалликов соли раствор можно выдержать несколько часов, затем осадок отфильтровать, промыть этанолом и высушить при 50—60 °С.

### Бромид висмута (III)

Висмут массой 5—6 г помещают в первое колено четырехколенной трубки (рис. 14) и нагревают его до 400—450 °С в токе брома, полученного пропусканием сухого оксида углерода (IV) через реторту, в которую налито 6—7 мл брома:

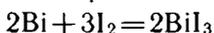


Бромид висмута (III) перегоняется в другое колено трубки, где он конденсируется в виде желтоватой кристаллической массы. Для очистки бромида висмута (III) всю трубку прогревают для удаления следов брома (до 200—250 °С), а затем после некоторого охлаждения нагревают колено с бромидом до 300—350 °С, пропуская слабый ток оксида углерода (IV). Продукт собирается в следующем колене трубки, где его и запаивают.

Бромид, полученный таким способом, может содержать незначительное количество оксобромида. Для образования чистого продукта бромид висмута (III) нужно возгонять в вакууме при температуре около 350 °С.

### Иодид висмута (III)

Для получения иодида висмута (III) 8 г порошкообразного висмута смешивают с 9 г порошкообразного иода и смесь растирают в фарфоровой ступке. Затем эту смесь переносят в реторту (без тубуса), объем 50 мл, нагревают, медленно повышая температуру, и перегоняют иодид висмута (III) в приемник-колбу (надетую на горло реторты):

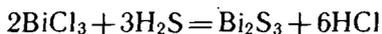


Полученный продукт необходимо очистить возгонкой.

По другому методу тонкоистертую смесь иода и висмута помещают в первое колено стеклянной трехколенной (или четырехколенной) трубки. Сначала ее постепенно нагревают до расплавления иода, а затем до 240—250 °С и выдерживают некоторое время при этой температуре, после чего температуру медленно повышают до 300 °С и реакционную смесь выдерживают в таких условиях еще около 1 ч. При быстром повышении температуры некоторое количество иода может не вступить в реакцию, и продукт будет загрязнен висмутом. Для лучшей очистки иодида висмута (III) проводят возгонку в вакууме при температуре около 200 °С, вещество собирается в следующем колене трубки, где его и запаивают. При возгонке под атмосферным давлением иод частично отщепляется. Иодид висмута (III) в чистом состоянии — темно-коричневое кристаллическое вещество, плавящееся при 407 °С, на воздухе постепенно разлагается.

### Сульфид висмута (III)

Через раствор хлорида висмута (III), подкисленного соляной кислотой во избежание гидролиза, пропускают ток сероводорода:



Выпавший черный с коричневым оттенком осадок сульфида висмута (III)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  промывают водой, этанолом и высушивают при 50—60 °С. Продукт может содержать некоторое количество избыточной серы. Во влажном воздухе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  постепенно окисляется, поэтому хранить сульфид висмута (III) следует в сухом месте.

### Нитрат висмута (III)

В нагретый раствор 13 мл азотной кислоты (1 : 1) отдельными порциями добавляют 5 г порошка висмута:

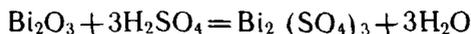


После окончания реакции раствор фильтруют и выпаривают при 60—65 °С на водяной бане до появления первых кристаллов, а затем охлаждают. Выпавший бесцветный кристаллический осадок отфильтровывают, промывают один раз холодной водой, подкисленной азотной кислотой, и высушивают между листами

фильтровальной бумаги. При 78 °С нитрат висмута (III) растворяется в своей кристаллизационной воде.

### Сульфат висмута (III)

Оксид висмута (III) растворяют при нагревании в серной кислоте (1 : 1):



Раствор отфильтровывают от нерастворившегося оксида висмута (III) и выпаривают до начала кристаллизации соли. Выпавшие бесцветные кристаллы сульфата висмута (III) отфильтровывают через фильтр с пористой стеклянной пластинкой, промывают этанолом и высушивают при 60—70 °С. На воздухе сульфат висмута (III) устойчив.

### Фосфат висмута (III)

В воде, подкисленной азотной кислотой, готовят насыщенный раствор из 5 г нитрата висмута (III) и к нему добавляют насыщенный раствор, содержащий 2,5 г гидрофосфата натрия:



Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают при 50—60 °С. Отсутствие осадка указывает на то, что раствор был сильно подкислен. В этом случае к нему нужно добавить некоторое количество воды, нагреть и оставить кристаллизоваться. На воздухе фосфат висмута (III) устойчив.

## Глава VII

### ЭЛЕМЕНТЫ ШЕСТОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

#### § 1. СЕРА

**Очистка серы.** Возгонка и перегонка позволяют провести первоначальную очистку серы. Для возгонки можно использовать прибор, изображенный на рисунке 54, а также стакан из тугоплавкого стекла, верхняя часть которого прикрыта круглодонной колбой с холодной водой. Для перегонки серу помещают в реторту и нагревают ее открытым пламенем (или на плитке для обогрева) круглодонных колб. Если сера кипит недостаточно интенсивно, то она застынет в отводящем конце реторты. Чистота серы повысится, если в нее предварительно добавить 0,2—0,5% оксида магния.

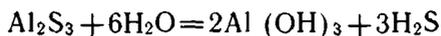
**Перекристаллизация.** Наилучшей жидкостью для перекристаллизации является сероуглерод (в лабораториях редко применяется вследствие ядовитости). Можно для этого применить и чистый толуол. В колбу наливают 0,2—0,3 л толуола, добавляют 20—30 г

серы и нагревают до кипения. Смесь взбалтывают и фильтруют через пористый бумажный или стеклянный фильтр. После охлаждения фильтрата выпавшие мелкие кристаллики серы отфильтровывают, а фильтрат переливают в первую колбу с серой. Тoluол снова нагревают и операцию повторяют до перекристаллизации нужного количества серы. От остатков toлуола серу освобождают нагреванием до 60—70 °С в вакууме. Для этого ее помещают в пробирку, соединенную с водоструйным насосом.

**Переплавка.** Серу нагревают в колбе до кипения, добавляют в нее 0,5% оксида магния и выдерживают в течение нескольких часов при 125 °С. Затем серу отфильтровывают от черного осадка сульфидов и оксида магния через слой стеклянной ваты. Воронку для фильтрации нужно обогреть электроплиткой для горячего фильтрации. После двух-трехкратной очистки таким методом получается сера высокой степени чистоты. Зонной плавкой очищают серу после тщательной обработки ее другими методами. Зонную плавку проводят по методике, описанной в разделе I.

### Сероводород

Сероводород получают действием хлороводородной кислоты на сульфиды железа или натрия. Более чистый продукт образуется при гидролизе сульфида алюминия:



Сульфид алюминия помещают в колбу для перегонки, в которую через капельную воронку небольшими порциями приливают воду. Сначала реакция протекает очень бурно, но через некоторое время сероводород будет выделяться равномерной сильной струей. Для очистки и осушки сероводорода его пропускают сначала через промывную склянку с водой, затем через колонки с хлоридом кальция и оксидом фосфора (V). Серной кислотой сероводород сушить нельзя, так как она частично окисляет сероводород и продукт будет загрязняться оксидом серы (IV) и серой.

Сероводород получается очень чистым при синтезе его из элементов (рис. 55). Для этого серу помещают в колбу для перегонки, отводящую трубку которой вставляют в фарфоровую трубку, имеющую небольшой наклон. Фарфоровую трубку наполняют катализатором — небольшими кусочками очищенной пемзы (предварительно пемзу кипятят с разбавленной соляной, затем серной кислотой; от кислот ее отмывают горячей водой и прокали-

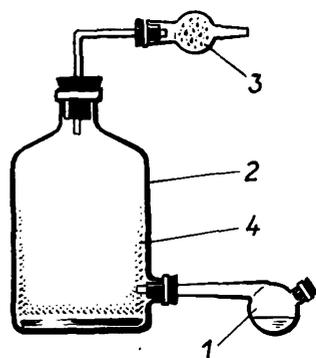


Рис. 54. Возгонка серы:

1 — колба с серой, обогреваемая электроплиткой или пламенем газовой горелки; 2 — приемник; 3 — хлоркальциевая трубка; 4 — серный цвет.



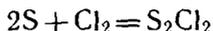
Рис. 55. Получение сероводорода:  
1 — колба с кипящей серой; 2 — трубка с катализатором; 3 — фильтр.

вают в токе водорода). Воздух из системы вытесняют водородом, колбу нагревают до слабого кипения серы, а трубку с катализатором — до  $500^{\circ}\text{C}$ . Помимо сероводорода, в отходящем газе всегда имеется примесь водорода и серы. Для удаления серы газ пропускают через фильтр-трубку, наполненную ватой.

Сероводород, полученный действием хлороводородной кислоты на сульфид железа, очищают от кислоты. Для этого его пропускают через дистиллированную воду и через трубку, наполненную стеклянной ватой с растертым иодом. Затем газ высушивают (если в этом имеется необходимость), пропуская его через трубку с оксидом фосфора (V).

### Хлорид серы (I)

Работу проводят в установке, изображенной на рисунке 8. Серу помещают в колбу, нагревают ее до расплавления и пропускают сухой хлор:



Хлорид в виде зеленовато-желтой жидкости стекает в приемник. При сильном токе хлора хлорид серы (I) загрязняется хлоридом серы (II)  $\text{SCl}_2$ , а при сильном нагревании серы — серой, которая растворяется в хлориде серы (I). Для получения чистого продукта в него добавляют небольшое количество серы, жидкость перегоняют и отбирают фракцию, кипящую при  $137^{\circ}\text{C}$ . Разгонку хлорида серы (I) нужно проводить в колонке с насадкой.

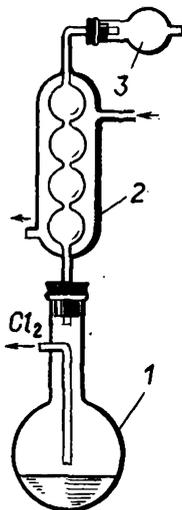
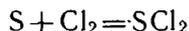
Небольшие количества хлорида серы (I) можно получить в трех- или четырехколенной трубке для хлорирования (рис. 9). В первое колено трубки помещают 2—3 г серы и хлорируют, тогда продукт собирается во втором колене. Применяя четырехколенную трубку, хлорид серы (I) для очистки перегоняют в третье колено, которое затем запаивают. Чистый хлорид серы (I) представляет собой жидкость золотисто-желтого цвета. Хранить его следует в запаянной ампуле, так как под действием влаги он подвергается гидролизу.

Рис. 56. Получение хлорида серы (II):

1 — колба с серой; 2 — холодильник; 3 — хлоркальциевая трубка.

### Хлорид серы (II)

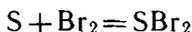
В круглодонную колбу объемом 100—150 мл, снабженную вертикальным холодильником, помещают 20—30 г серы (рис. 56). Верхнюю часть холодильника закрывают пробкой, в нее вставляют изогнутую трубку, соединенную с хлоркальциевой трубкой, которая предупреждает попадание влаги воздуха в прибор. Колбу с серой немного подогревают и пропускают сухой хлор до тех пор, пока сера полностью не прореагирует с образованием хлорида серы (II):



После этого в колбу добавляют 0,01 г железа или хлорида железа (II), еще некоторое время пропускают хлор и колбу охлаждают до 20 °С. Затем в жидкость добавляют для стабилизации несколько капель хлорида фосфора (III) или в крайнем случае несколько крупинок фосфора. Для очистки смесь перегоняют через небольшую фракционную колонку и отбирают фракцию, кипящую при 55—62 °С. Для дальнейшей очистки жидкости к ней добавляют несколько капель хлорида фосфора (III) и перегоняют при 59 °С. Хлорид серы (II) в присутствии следов хлорида фосфора (III) сохраняется в течение нескольких дней. Разложение хлорида серы (II) сопровождается образованием хлорида серы (I)  $S_2Cl_2$  и хлора. Из этой смеси перегонкой можно снова выделить чистый продукт, так как хлорид серы (I) кипит при 137 °С. Хлорид серы (II) можно также получить хлорированием хлорида серы (I) при 6—20 °С. Хлорид серы (II) — гранатово-красная жидкость с удушливым запахом, от действия влаги разлагается. Хранить его следует в запаянной ампуле или в склянке с пришлифованной пробкой.

### Бромид серы (II)

В пробирку из толстого стекла помещают 4,8 г чистой серы и 3,8 мл брома. Затем пробирку запаивают и нагревают под тягой на закрытой водяной бане в течение 2 ч. Свободный объем пробирки должен быть около 20—25 мл или больше, чтобы несколько снизить возникающее в ней давление:

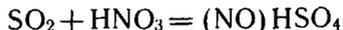


Бромид серы (II) — маслянистая жидкость красного цвета, которая легко подвергается гидролизу. Хранить его следует только в запаянных ампулах.

## Нитрозилгидросульфат

В колбу наливают азотную кислоту ( $\rho = 1,60 \text{ г/см}^3$ ) и после охлаждения по трубке, опущенной в кислоту, пропускают ток сухого оксида серы (IV).

Температура не должна подниматься выше  $5^\circ\text{C}$ :



После того как выделится бесцветная кристаллическая масса, ее отсасывают через стеклянный фильтр и промывают ледяной уксусной кислотой, хлоридом углерода (IV) и высушивают в эксикаторе над оксидом фосфора (V). Нитрозилгидросульфат от действия влаги воздуха подвергается гидролизу, поэтому вещество следует хранить в запаянной ампуле.

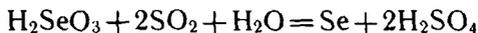
## § 2. СЕЛЕН

### Селен

Берут несколько граммов оксида селена (IV) или соответствующую соль и растворяют в воде, затем при помешивании стеклянной палочкой добавляют по каплям раствор гидразингидрата. При этом выпадает аморфный селен красного цвета:



При нагревании селен темнеет и переходит в крупнозернистый осадок. Красная модификация получается также при восстановлении раствора селенистой кислоты (подкисленного соляной кислотой) газообразным оксидом серы (IV), который пропускают через раствор. При хранении селен темнеет:



Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе при  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ . Для получения стекловидной модификации селен расплавляют и выливают тонкой струей в воду. Для получения металлической модификации, кристаллизующейся в гексагональной системе, селен (любую его модификацию) помещают в запаянную ампулу и нагревают выше  $130^\circ\text{C}$  (например, при  $200\text{--}205^\circ\text{C}$ ) в течение нескольких суток.

### Хлорид селена (I)

В колбу объемом 250 мл помещают 11,5 г оксида селена (IV), 50 мл концентрированной хлороводородной кислоты и 23,5 г чистого селена. К смеси добавляют по каплям при взбалтывании 75—100 мл концентрированной серной кислоты, которая связывает воду и вызывает обильное выделение хлороводорода (*тяга!*), вступающего в реакцию:

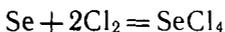


Преращение выделения хлороводорода свидетельствует об

окончании реакции. Образовавшийся хлорид селена (I) отделяют при помощи делительной воронки. Хлорид селена  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  — темно-красная жидкость, чувствительная к влаге. Хранить ее нужно в запаянной ампуле или в склянке с шлифованной пробкой. При перегонке он частично разлагается на селен и хлорид селена (IV).

### Хлорид селена (IV)

В трубку для хлорирования (рис. 9) помещают 2—3 г селена и пропускают ток сухого хлора. Если реакция не начинается, селен немного подогревают:



Хлорид селена (IV) возгоняется и оседает в виде светло-желтых кристаллов на более холодных стенках трубки. Для очистки от возможных следов оксохлорида селена продукт еще раз возгоняют в атмосфере хлора, нагревая трубку в том месте, где находится хлорид селена (IV), чтобы он вновь конденсировался в конце трубки. На воздухе хлорид селена (IV) подвергается гидролизу, поэтому хранить его следует только в запаянной ампуле.

### Селенистая кислота и оксид селена (IV)

Несколько граммов растертого в ступке селена окисляют в фарфоровой чашке разбавленной азотной кислотой (1 : 1) при слабом нагревании (селен, взятый в виде порошка, можно также окислить 3%-ным раствором пероксида водорода):



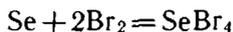
Раствор селенистой кислоты фильтруют через стеклянный фильтр и выпаривают в фарфоровой чашке. Сухой остаток, состоящий из оксида селена (IV), иногда покрытый с поверхности игольчатыми кристаллами, взвешивают и прибавляют к нему горячей воды в количестве  $\frac{1}{5}$  от массы оксида. После охлаждения из раствора выпадают призматические кристаллы селенистой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ; их отжимают между листами фильтровальной бумаги и помещают в склянку для хранения.

Для получения более чистой селенистой кислоты исходное вещество — оксид селена (IV) — возгоняют. Для этого его нагревают в кварцевой или фарфоровой чашке, закрытой сверху большой воронкой. Оксид селена (IV) хорошо возгоняется при 250—260 °С. При 258 °С давление паров оксида равно 13,1 кПа. В сухом воздухе селенистая кислота выветривается, во влажном расплывается, поэтому ее хранят в хорошо закрытой склянке.

### Бромид селена (IV)

Берут 1—2 г селена, вносят в пробирку и добавляют, перемешивая стеклянной палочкой, отдельными порциями бром (*тяга!*)

в количестве несколько больше теоретического. При этом образуется кашицеобразная масса:



Для удаления брома в пробирку до дна опускают стеклянную трубку, через которую пропускают из газометра или при помощи резиновой груши сухой воздух. Пробирку нагревают до 40—50 °С, опустив ее в теплую воду. При 75 °С бромид разлагается. Бромид селена (IV) окрашен в оранжевый цвет. На воздухе он легко подвергается гидролизу, хранить его следует в запаянной ампуле или в склянке с пришлифованной пробкой.

### § 3. ХРОМ

Оксид хрома (III) алюминием не восстанавливается ввиду недостаточного количества выделяющейся теплоты. Восстановление идет, если смесь оксида и алюминия предварительно нагреть до 500 °С. Тигель с 50 г оксида хрома (III) и 17,74 г алюминия помещают в тигельную печь, нагревают ее до 500 °С, вынимают и поджигают лентой магния. Недостающее количество теплоты можно компенсировать, добавляя в шихту оксид хрома (VI). По расчету в смеси с оксидом хрома (III) должно быть не менее 11,8% оксида хрома (VI):

$$\omega(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{\left( \frac{t_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3)}{K} - q(\text{Cr}_2\text{O}_3) \right)}{q(\text{Cr}_2\text{O}_3) - q(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \cdot 100\%,$$

$$\omega(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{\left( \frac{2050}{0,69} - 2444 \right) \cdot 100\%}{6924 - 2444} = 11,8\%$$

В лабораторных условиях для более полного отделения металла от шлака оксида хрома (VI) следует брать несколько больше. Шихту составляют из 10 г безводного оксида хрома (VI), 40 г оксида хрома (III) и 19,59 г алюминия. При использовании дихромата калия смесь составляют из 35 г оксида хрома (III), 25 г дихромата калия и 17 г алюминия. Для снижения алюминия в хrome его берут для восстановления на 3—4% меньше теоретически рассчитанного. Реакции проводят, как было описано (ч. I, гл. II, § 1).

Электрохимическим способом хром получают из электролита, содержащего в 1 л 240 г оксида хрома (VI) и 3 г сульфата хрома (III), и добавляют 8,8 г гидроксида хрома (III). Применяют также электролит состава: 250 г/л оксида хрома (VI), 2,5 г/л серной кислоты. Катодом служит медная пластинка или проволока, а анодом — платиновая или свинцовая пластинка. Плотность тока на катоде 0,1 А/см<sup>2</sup>, напряжение 4—10 В (оно зависит от расстояния между электродами).

Электролиз проводят, как описано (гл. III, § 1). При электро-

лизе происходит уменьшение концентрации оксида хрома (VI), и его убыль нужно восполнять. Если электролиз проводят в течение нескольких суток, то на катоде отлагается толстый слой хрома. Его промывают и высушивают, затем помещают на железную плиту, или наковальню, или в металлическую ступку и разбивают. Ввиду хрупкости хром легко отделяется от меди. Можно также в одном месте нарушить механический слой хрома и поместить катод в стакан с азотной кислотой. После растворения меди хром промывают водой и высушивают; для удаления электролитического водорода его прогревают в глубоком вакууме при 600—700 °С.

### Гидроксид хрома (III)

Гидроксид хрома (III) в зависимости от способа получения содержит различное количество воды (данные о строении получаемых соединений довольно противоречивы).

Светло-зеленый гидрат  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образуется при взаимодействии раствора 1,2 г хлорида гексаксахрома (III) (фиолетового гидрата) в 50 мл воды с 10 мл раствора аммиака,  $c(\text{NH}_3) \approx 2$  моль/л. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до удаления хлорида аммония и сушат на воздухе. Темно-зеленый гидрат  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  получают при осаждении аммиаком раствора хлорида дихлортетраакхрома (III) (работу проводят так же, как и при получении светло-зеленого гидрата).

При длительном высушивании гидратов над серной кислотой образуется гидрат состава  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а в вакууме —  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Эти же гидраты получают при высушивании более богатых водой гидратов при 105 °С в течение нескольких часов. При высушивании гидратов хрома в течение шести дней при 220 °С в токе водорода получен  $\text{CrO}(\text{OH})$ . (Некоторые авторы считают, что различие между гидратами не связано с кристаллическими структурами, и объясняют это условиями осаждения, размерами частиц и наличием примесей.)

### Оксид хрома (VI)

Берут 1 мас. ч. дихромата калия, растворяют в 10 мас. ч. воды и прибавляют 5—6 мас. ч. концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают и оставляют стоять в течение 2—3 ч:

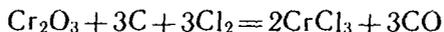


Выпавшие темно-красные игольчатые кристаллы отфильтровывают на фильтре с пористой стеклянной пластинкой, и для удаления серной кислоты промывают 70—80%-ной азотной кислотой. Затем осадок высушивают при 90—100 °С, переносят в склянку с шлифованной пробкой. Оксид хрома (VI) сильно гигроскопичен.

### Хлорид хрома (III) (безводный)

Безводный хлорид хрома (III)  $\text{CrCl}_3$  можно получить хлорированием оксида хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  хлором в присутствии угля.

Равные количества оксида хрома (III) и сажи замешивают на декстрине, желатине или крахмале до консистенции кашицы. Из этой смеси готовят шарики диаметром 5—8 мм, высушивают их и, засыпав порошком древесного угля, прокаливают в закрытом тигле. Можно и не делать шариков, а разложить смесь на бумаге слоем 2—5 мм, высушить, разломать вместе с бумагой на кусочки и прокалить их в закрытом тигле. Фарфоровую лодочку с прокаленными шариками или кусочками помещают в фарфоровую или кварцевую трубку, через которую пропускают при нагревании до 900—1000 °С хлор (рис. 11):



Хлорид хрома (III) возгоняется и оседает на стенках трубки с менее нагретого конца, откуда его после охлаждения прибора в слабом токе хлора снимают стеклянным шпателем или стеклянной палочкой. В таком же приборе можно хлорировать и простую, тщательно перетертую смесь оксида хрома (III) с углем. Теоретически на 10 мас. ч. оксида нужно брать 2 мас. ч. угля, но практически угля берут в 3—4 раза больше. Температура хлорирования 1000—1100 °С. Для хлорирования используют специальную установку (рис. 1).

Безводный хлорид хрома (III) можно также получить хлорированием оксида хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  хлоридом углерода (IV)  $\text{CCl}_4$  (рис. 57). В этом случае лодочку 1 с 9—10 г оксида хрома (III) помещают в кварцевую или фарфоровую трубку и соединяют ее с перегонной колбой. Горло колбы закрывают пробкой, через которую вставляют хлорподводящую трубку. В колбу наливают около 20 мл хлорида углерода (IV). Трубку нагревают в электропечи 4 до 1000—1100 °С. После этого пропускают слабый ток хлора, а хлорид углерода (IV) в колбе нагревают до слабого кипения. Ток хлора регулируют так, чтобы красные пары хлорида хрома (III) конденсировались на холодном конце трубки и не выходили из нее через газоотводную трубку, соединенную с тягой. Реакцию заканчивают после того, как использован весь хлорид углерода (IV), на что требуется около 15—20 мин. Затем трубке дают остыть, продолжая пропускать слабый ток хлора. Лодочку с остатком оксида хрома (III) вынимают из трубки, а возгон снимают стеклянным шпателем или палочкой. На воздухе хлорид устойчив.

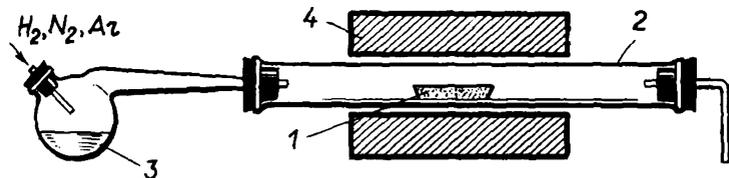
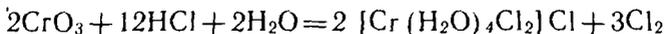


Рис. 57. Бромирование хрома:

1 — лодочка с хромом; 2 — кварцевая или фарфоровая трубка; 3 — реторта с бромом; 4 — электропечь.

## Хлориды хрома (III) (гидраты)

**Зеленый гидрат.** В колбе кипятят 10 г оксида хрома (VI)  $\text{CrO}_3$  с 40 мл концентрированной хлороводородной кислоты в течение 1 ч (*тяга!*), содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку для выпаривания и при нагревании насыщают хлороводородом, пропуская его через раствор:



Примерно через 1 ч оставшуюся кашицеобразную массу отделяют от жидкости, растворяют в таком же количестве воды и еще раз насыщают хлороводородом. Через 3—4 ч выпавшие кристаллы вновь отсасывают и сушат в эксикаторе над серной кислотой в течение 2—3 ч. Высушенный хлорид дихлортетраоксохрома (III)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  взбалтывают с небольшим количеством сухого ацетона для удаления следов хлороводорода, промывают на фильтре сухим ацетоном и высушивают. Этот продукт гигроскопичен, поэтому хранить его следует в плотно закрытой склянке. Он несколько растворим в ацетоне.

**Фиолетовый гидрат.** Фиолетовый хлорид гексаоксохрома (III) обычно получают из свежеприготовленного зеленого гидрата, но можно пользоваться и хлоридом хрома (III), который имеется в продаже. Его растворяют примерно в равном количестве воды и около 1 ч кипятят в колбе, снабженной обратным холодильником:

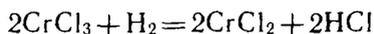


Затем полученный раствор сильно охлаждают (охладительной смесью) и насыщают хлороводородом, все время взбалтывая раствор. Температура при этом не должна подниматься выше  $0^\circ\text{C}$ . Через несколько часов зеленый раствор отделяют от выпавших кристаллов декантацией (холодной концентрированной хлороводородной кислотой). После этого жидкость отсасывают, а кристаллы промывают сухим ацетоном до тех пор, пока промывная жидкость не станет почти бесцветной.

Для очистки полученный продукт растворяют в небольшом количестве воды, раствор фильтруют и при сильном охлаждении насыщают хлороводородом до выпадения кристаллов фиолетового цвета, затем кристаллы отсасывают и высушивают в эксикаторе над серной кислотой. Фиолетовый хлорид гексаоксохрома (III) гигроскопичен и легко расплывается на воздухе, в ацетоне не растворяется.

## Хлорид хрома (II)

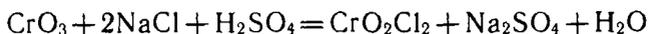
Безводный хлорид хрома (III) помещают в стеклянную трубку и, вытеснив воздух водородом, над хлоридом хрома (III) при  $500\text{—}550^\circ\text{C}$  пропускают сухой водород, не содержащий кислорода:



За процессом восстановления следят по изменению окраски: когда красный цвет, присущий хлориду хрома (III), изменится на бесцветный или слабо-зеленоватый, нагревание трубки прекращают и продукт охлаждают в токе водорода. Хлорид хрома (II) очень гигроскопичен. Для хранения его запаивают в этой же трубке.

### Хлорид хромил

В колбе для перегонки к смеси из 10 г хлорида натрия и 16 г сухого оксида хрома (VI) прибавляют небольшими порциями 30 г концентрированной серной кислоты (*тяга!*). Затем к колбе присоединяют холодильник с приемником (колбой), и хлорид хромил отгоняют; он кипит при 117 °С. Все части прибора должны соединяться при помощи шлифов.

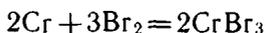


Перегнанную темно-красную жидкость разливают под тягой в небольшие ампулы, которые запаивают. На воздухе хлорид хромил дымит и подвергается гидролизу.

По другому методу в колбу для перегонки помещают 10 г оксида хрома (VI), 34 мл концентрированной хлороводородной кислоты и при охлаждении небольшими порциями прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты (*тяга!*). Затем смесь следует перемешать стеклянной палочкой, перелить в небольшую делительную воронку и после отстаивания (через 5—10 мин) слить хлорид хромил в склянку с пришлифованной пробкой. Для очистки его можно перегнать. Пробирку с хлоридом хромил запаивают.

### Бромид хрома (III)

Исходным веществом для получения бромида хрома (III) является порошкообразный электролитический хром. Можно использовать также хром, полученный алюминотермическим методом. Его измельчают в стальной ступке и просеивают. Фарфоровую или кварцевую лодочку с порошком хрома (3—4 г) помещают в фарфоровую или кварцевую трубку и нагревают до 1000 °С. Над хромом пропускают пары брома, увлекаемые азотом или аргоном, не содержащим кислорода (рис. 57):



Через 45—50 мин продукт охлаждают, продолжая пропускать инертный газ, взбалтывают с абсолютным эфиром, сливают его, а затем взбалтывают с водой, которую быстро сливают. Образовавшийся в небольшом количестве бромид хрома (II) растворяется. После этого бромид хрома (III) высушивают над серной кислотой. Бромид хрома (III) — блестящие кристаллы черного цвета.

### Сульфид хрома (III)

В трубку из тугоплавкого стекла помещают 2—3 г безводного

хлорида хрома (III) и над ним при 600—650 °С пропускают ток сероводорода, осушенного оксидом фосфора (V):

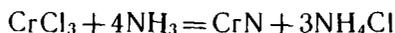


Сульфид хрома (III) кристаллический, черного цвета с металлическим блеском, на воздухе устойчив.

### Нитрид хрома (III)

Электролитический хром разбивают в стальной ступке в порошок, который помещают в фарфоровую или кварцевую трубку и нагревают в течение 2 ч при 800—900 °С в токе сухого азота, не содержащего кислорода. Пары воды и кислород переводят хром в оксид хрома (III). После охлаждения продукта в токе азота его перетирают в стальной ступке и обрабатывают 10—15%-ной хлороводородной кислотой для растворения, возможно, непрореагировавшего хрома.

По другому методу нитрид хрома (III) получают взаимодействием хлорида хрома (III) с аммиаком:



В трубку из тугоплавкого стекла помещают 2—3 г хлорида хрома (III), над которым сначала при 400 °С, а затем при 500 и 600 °С пропускают ток аммиака, осушенного оксидом кальция. Хлорид аммония, получающийся в результате реакции, скапливается в холодном отводящем конце трубки для нитрования. Нитрид хрома получается в виде черного порошка. На воздухе он устойчив.

### Трихромат калия

При нагревании готовят насыщенный раствор 11 г дихромата калия и 17,4 г оксида хрома (VI). Полученный раствор упаривают примерно при 60 °С (при этой температуре он насыщен). Выпавшие кристаллы еще в теплом состоянии декантируют и отжимают листами фильтровальной бумаги. Трихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — темно-красные кристаллы; на воздухе вещество устойчиво.

### Хромово-калиевые квасцы

Растворяют 39,5 г дихромата калия в 120 мл воды, осторожно прибавляют 9 г серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), раствор охлаждают и насыщают оксидом серы (IV). В результате восстановления хрома раствор приобретает темно-зеленую окраску и становится густым и вязким. Его оставляют кристаллизоваться при комнатной температуре на сутки. Выпавшие кристаллы  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  отсасывают на воронке и сушат между листами фильтровальной бумаги. Хранить соль необходимо в плотно закрытой банке.

Хромово-калиевые квасцы — кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета. При 20—60 °С они теряют шесть молекул воды, при 110—120 °С еще четыре молекулы, и, наконец, при 200—450 °С соль переходит в безводную форму. На воздухе продукт тоже

постепенно выветривается. Поэтому его следует хранить в плотно закрытой склянке.

### Пероксохромат калия

Смешивают 25 мл 50%-ного раствора оксида хрома (VI), 100 мл 2%-ного раствора гидроксида калия и 100 мл воды. Смесь охлаждают до выделения небольшого количества льда. Затем при взбалтывании добавляют к ней по каплям 30 мл 30%-ного раствора пероксида водорода (смесь не следует нагревать выше 0 °С).

Выпавший осадок пероксохрома калия  $K_3CrO_8$  отсасывают на стеклянном фильтре, промывают спиртом до обесцвечивания промывных вод, а затем эфиром и высушивают на воздухе. Пероксохромат калия — красно-бурый кристаллический осадок, устойчивый на воздухе в течение нескольких месяцев.

### Пероксодихромат аммония

Смешивают 5 мл концентрированной хлороводородной кислоты, 10 г хлорида аммония, 10 мл 50%-ного раствора оксида хрома (VI) и 100 мл воды. В эту смесь после сильного охлаждения добавляют 25 мл 30%-ного пероксида водорода. Выпавший осадок через 1—1,5 ч отсасывают, промывают небольшим количеством этанола и высушивают на воздухе. Пероксодихромат аммония  $(NH_4)_2Cr_2O_{12} \cdot 2H_2O$  — фиолетово-черный кристаллический порошок, устойчив на холоде, при комнатной температуре постепенно разлагается.

### Пероксохроматы натрия

Для получения пероксохромата натрия  $Na_2CrO_6 \cdot nH_2O$  берут 10 мл 30%-ного раствора пероксида водорода, наливают его в колбу объемом 150—200 мл, хорошо охлаждают сухим льдом и отдельными порциями приливают к нему 8—10 мл насыщенного раствора хромата натрия, предварительно охлажденного до 2—3 °С. При этом раствор энергично перемешивают и охлаждают сухим льдом, не допуская образования твердой фазы. Реакционную смесь, окрашенную в кирпично-фиолетовый цвет, оставляют на сухом льду на 15—20 мин, затем прибавляют 100 мл этилового спирта, охлажденного сухим льдом.

Через 30—40 мин из раствора постепенно выпадает темно-коричневый кристаллический осадок состава  $Na_2CrO_6 \cdot nH_2O$ . Его быстро отсасывают на воронке с пористым стеклянным фильтром, охлаждая воронку сухим льдом, и промывают небольшими порциями охлажденного этилового спирта. Пероксохромат  $Na_2CrO_6 \cdot nH_2O$  при хранении постепенно разлагается и превращается в более устойчивый пероксохромат светло-коричневого цвета. Но и это вещество постепенно разлагается и превращается в хромат натрия. Хранить пероксохромат натрия нужно в пробирках, неплотно закрытых бумагой или ватой. При низких температурах эти вещества относительно устойчивы.

## Пероксохромат кальция

Для получения пероксохроматов кальция к 8 мл 55%-ного раствора пероксида водорода, охлажденного сухим льдом, приливают по каплям 5 мл насыщенного раствора хромата калия и 3 мл насыщенного раствора хлорида кальция. Затем к реакционной смеси приливают 100 мл охлажденного сухим льдом этилового спирта. После охлаждения до 0 °С из раствора выпадает осадок  $\text{CaCrO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  темно-бурого цвета. Его отфильтровывают и промывают небольшими порциями охлажденного спирта.

Пероксохромат кальция  $\text{CaCrO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  неустойчив и постепенно разлагается, переходя в более устойчивый пероксохромат состава  $\text{CaCrO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , имеющий более светлую окраску. Это вещество также со временем разлагается, переходя в хромат кальция. Хранить пероксохроматы кальция нужно в неплотно закрытых пробирках. При низких температурах они относительно устойчивы.

## Пероксохроматы бария

Для получения пероксохроматов бария  $\text{BaCrO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaCrO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  к 10 мл охлажденного сухим льдом 30%-ного раствора пероксида водорода прибавляют 5 мл насыщенного раствора хромата натрия. При этом реакционная смесь окрашивается в темно-фиолетовый цвет. Через 10—15 мин к смеси добавляют 7 мл охлажденного насыщенного раствора хлорида бария, а для осаждения продукта добавляют 100—150 мл этилового спирта, охлажденного сухим льдом. Реакционную смесь оставляют на сухом льду на 40—60 мин и выпавший пероксохромат состава  $\text{BaCrO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  быстро отсасывают на воронке со стеклянной пористой пластинкой и промывают несколько раз спиртом, охлажденным сухим льдом. Пероксохромат бария серого цвета, устойчив только при низких температурах. При хранении он разлагается и переходит в пероксохромат бария  $\text{BaCrO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , имеющий слегка желтоватый цвет. Это вещество более устойчиво, но также разлагается и постепенно переходит в хромат бария.

## Триоксихинолинат хрома

Приготавливают разбавленный раствор хлорида хрома (III) и приливают к нему раствор 8-оксихинолина. Молярное соотношение между хромом и осадителем 1 : 3. Выпавший осадок  $\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  промывают водой, этанолом и высушивают на воздухе.

## § 4. МОЛИБДЕН

### Молибден

При восстановлении оксида молибдена (VI) водородом образуются вначале промежуточные оксиды (рис. 1). Начинается процесс при температуре около 550 °С (5—10 мин), затем, не прерывая тока водорода, постепенно повышают до 1000—1100 °С.

Наличие в продукте коричневого вещества указывает на неполное восстановление, присутствует оксид молибдена (IV).

Молибден можно получить и алюминотермическим методом. Взвешивают 50 г  $\text{MoO}_3$ , 18,7 г Al и 5 г  $\text{CaF}_2$ . Фторид кальция добавляют в качестве плавя. При его отсутствии реакция протекает очень бурно, с сильным разбрасыванием смеси (ч. I, гл. II).

### Молибденовая кислота

При слабом нагревании готовят раствор молибдата аммония или молибдата натрия и к раствору при перемешивании прибавляют до слабо кислой реакции раствор разбавленной азотной кислоты (1:1). Белый объемистый осадок  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отфильтровывают, промывают несколько раз на фильтре водой и высушивают на воздухе.

### Оксид молибдена (VI)

Оксид молибдена (VI) получают прокаливанием молибденовой кислоты или молибдата аммония при 500—600 °С в фарфоровом тигле. Иногда при прокаливании молибдата аммония нижняя часть продукта окрашена в синий или коричневый цвет за счет оксида молибдена (V) и оксида молибдена (IV). В этом случае продукт растирают, смачивают азотной кислотой и снова прокаливают.

Для очистки оксида молибдена (VI) его возгоняют. Для этого его помещают в фарфоровой лодочке в фарфоровую трубку. Трубку нагревают в электрической печи при температуре около 850 °С. Трубку следует расположить несколько наклонно. В этом случае создается слабый ток воздуха и пары оксида конденсируются в виде полупрозрачных листочков в приподнятом конце трубки. На воздухе оксид молибдена (VI) устойчив.

### Оксид молибдена (IV)

Оксид молибдена (VI) восстанавливают водородом в фарфоровой или стеклянной трубке (рис. 1, 2) при 550—600 °С до образования коричневого порошка. Водород предварительно следует пропустить через промывалку с водой. Влажный водород не восстанавливает оксид молибдена (IV). Для очистки продукта от возможной примеси оксида молибдена (VI) его прогревают в той же трубке в токе хлороводорода при 200—300 °С. Образующиеся оксохлориды отгоняются в холодную часть трубки. Оксид молибдена (IV) на воздухе устойчив.

### Хлорид молибдена (V)

Хлорид молибдена (V) получают хлорированием свежевостановленного молибдена в четырехколенной трубке (рис. 9) при

550—600 °С. В токе хлора пентахлорид возгоняется. На воздухе продукт подвергается гидролизу. Поэтому его следует запаять в той же трубке. Хлор необходимо предварительно тщательно осушить, пропустив его через колонку с оксидом фосфора (V) или через две промывалки с серной кислотой. Кислород и пары воды вызывают загрязнение хлорида молибдена (V) оксохлоридами.

### **Хлорид молибдена (III)**

Получают хлорид молибдена (V) в четырехколенной стеклянной трубке (рис. 9), как описано в предыдущей работе. Отсоединив ток хлора, его вытесняют из трубки углекислым газом или хлороводородом. Затем через трубку пропускают водород и колено трубки, где имеется хлорид молибдена, нагревают до 200—220 °С. Током водорода он будет переноситься в следующее колено трубки, которое прогревают до 240—250 °С (или даже выше), где и происходит восстановление. Необходимо, чтобы хлорид молибдена (V) испарялся медленно и всегда был бы небольшой избыток водорода. Полученный хлорид запаивают в трубке. Хлорид молибдена (III) кирпично-красного цвета, на воздухе медленно изменяется с образованием оксохлоридов.

### **Нитрид молибдена**

Нитрид молибдена получают в установке (рис. 1), пропуская сухой аммиак над порошкообразным молибденом при температуре 700—750 °С в течение 1 ч. Охлаждают трубку в слабом токе аммиака. Нитрид молибдена MoN — серый порошок, на воздухе устойчив.

## **§ 5. ВОЛЬФРАМ**

### **Вольфрам**

Вольфрам получают восстановлением оксида вольфрама (VI) водородом (рис. 1,2) при 800—900 °С. Восстановление проходит ступенчато: сначала получается  $W_2O_5$  (синего цвета), затем  $WO_2$  (коричневого цвета) и наконец W. При 1200—1300 °С получается крупнозернистый вольфрам.

### **Оксид вольфрама (VI)**

Оксид вольфрама (VI) получают прокаливанием вольфрамовой кислоты и вольфрамата аммония при 600—800 °С. При более низких температурах (300—400 °С) получается мелкодисперсный порошок. Этот оксид своеобразного «канареечного» цвета. Если же имеется зеленая или коричневая окраска, то это указывает на наличие низших оксидов. В этом случае оксид надо растереть, смочить разбавленной азотной кислотой и снова прокалить. На воздухе оксид вольфрама (VI) устойчив.

## Оксид вольфрама (IV)

Оксид вольфрама (VI) помещают в трубку для восстановления (рис. 1, 2) и, вытеснив воздух водородом, проводят восстановление (около 600 °С). Вначале образуется  $W_2O_5$  синего цвета. Этот оксид обычно содержит растворенный оксид вольфрама (VI). Вещество соответствует составу  $W_4O_{11}$ . Затем получается оксид вольфрама (IV)  $WO_2$  коричневого цвета. На воздухе вещество устойчиво.

## Вольфрамовая кислота

Готовят при 13—15 °С насыщенный раствор вольфрамата натрия. Затем его нагревают до кипения и по каплям при взбалтывании прибавляют разбавленную соляную кислоту (1 : 10 или 1 : 15) до выпадения небольшого осадка, в котором могут быть примеси, в частности кремниевая кислота. Осадок отфильтровывают, фильтрат снова нагревают и приливают соляной кислоты до прекращения выпадения осадка. Осадок отфильтровывают, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, а затем снова водой и высушивают при 50—80 °С. Полученная кислота  $H_2WO_4$  имеет желтый цвет и устойчива до 188 °С.

Для получения белой модификации вольфрамовой кислоты раствор вольфрамата натрия, приготовленный на холоде, вливают при перемешивании в раствор соляной кислоты,  $c(HCl) = 1,2—1,3$  моль / л. Осадок отфильтровывают на воздухе. Считают, что вода, имеющаяся в кислоте, находится в адсорбированном виде. При хранении кислота постепенно переходит в желтую модификацию.

## Гексахлорид вольфрама

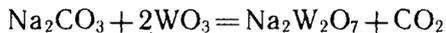
Гексахлорид вольфрама получают хлорированием свежевосстановленного вольфрама или вольфрамовой проволоки, очищенной наждачной шкуркой (рис. 9). Реакцию проводят около 600 °С в трех- или четырехколенной трубке. Возгнанный гексахлорид на воздухе подвергается гидролизу, и поэтому продукт следует запаять в той же трубке. Для получения хлорида вольфрама (VI) следует применять хорошо осушенный хлор. Кислород и пары воды загрязняют хлорид оксохлоридами.

## Вольфрамовые бронзы

Вольфрамовые бронзы — своеобразные соли с дефектной структурой, обладающие металлическим блеском.

Исходными веществами для их получения служат различные

поливольфраматы, которые лучше готовить сухим путем. Для получения дивольфрамата натрия отвешивают 4,4 мас. ч. оксида вольфрама (VI) и 1 мас. ч. безводной соды. Вещества перемешивают, тщательно перетирают в ступке и прокаливают в тигле при 600—630 °С в течение 2—3 ч. После охлаждения испытывают с соляной кислотой на полноту прохождения реакции:



Если наблюдается выделение оксида углерода (IV), то спекание повторяют. Аналогичным путем готовят три-, тетра- и пентавольфраматы натрия:  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ , увеличивая соответственно количества оксида вольфрама (VI). Затем поливольфраматы помещают в трубку для восстановления и нагревают их в токе водорода (рис. 1, 2) при 620—630 °С. При восстановлении дивольфрамата получается бронза  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ , а из тривольфрамата восстанавливается  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ , из тетравольфрамата —  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ , из пентавольфрамата —  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ . Они соответственно имеют окраску такую: золотистую, пурпурно-красную, фиолетовую и синюю. Из тетравольфрамата калия  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  можно получить бронзу фиолетового цвета  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ . Все эти вещества на воздухе устойчивы.

### Карбид вольфрама

Карбид вольфрама WC применяют для изготовления сверхтвердых сплавов типа победит. В промышленности его получают путем высокотемпературного спекания спрессованных порошков вольфрама и сажи. Можно использовать алюминотермический метод. Отвешивают 50 г оксида вольфрама (VI), 15 г оксида кобальта (II, III), 2,6 г сажи или порошкообразного графита и 25 г алюминия. Количество шихты можно уменьшить, оставив указанные соотношения компонентов. Смесь перемешивают и проводят алюминотермическое восстановление (см. ч. I, гл. II). Сплав отделяют от шлака и помещают в соляную кислоту (1 : 1). Кобальт постепенно растворяется, а карбид остается в виде мелкокристаллического порошка. Его отфильтровывают, промывают водой и высушивают. На воздухе карбид вольфрама устойчив.

### Нитрид вольфрама

Нитрид вольфрама получают так же, как и нитрид молибдена, но при более высокой температуре — 900—1000 °С. Нитрид вольфрама WN — порошок серого цвета, на воздухе устойчив.

## ЭЛЕМЕНТЫ СЕДЬМОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

### § 1. ХЛОР

#### Хлор

Получают чистый хлор в установке, изображенной на рисунке 58. В перегонную колбу помещают окислитель и приливают из капельной воронки концентрированную хлороводородную кислоту. В качестве окислителей применяют оксид марганца (IV), перманганат калия. Оксид марганца (IV) лучше использовать в виде небольших кусочков (при приливании кислоты к порошкообразному оксиду смесь сильно вспенивается).

Перманганат калия является активным окислителем, и реакция его с концентрированной хлороводородной кислотой идет бурно, особенно в первый момент; хлор в этом случае содержит значительное количество хлороводорода, кислорода и соединений марганца. Во избежание этого перманганат калия помещают в колбу в виде тонкорастертого порошка, заливают водой, чтобы она покрыла порошок, и постепенно добавляют концентрированную хлороводородную кислоту. Реакцию проводят на холоде, так как при нагревании реакционной смеси значительно увеличивается содержание в хлоре хлороводорода и кислорода.

Установка для очистки хлора (рис. 58) состоит из промывалки 3 с водой, осушительной колонки 4 с обезвоженным хлоридом кальция и осушительной колонки 5, заполненной оксидом фосфора (V) или стеклянными шариками, смоченными концентрированной серной кислотой. Если из хлора нужно удалить кислород, к колонкам присоединяют трубку 7 с прокаленным

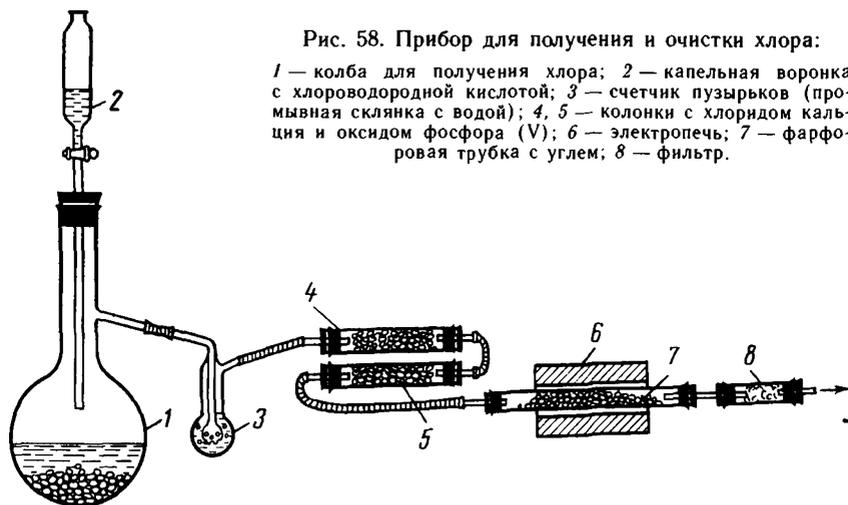


Рис. 58. Прибор для получения и очистки хлора:

1 — колба для получения хлора; 2 — капельная воронка с хлороводородной кислотой; 3 — счетчик пузырьков (промывная склянка с водой); 4, 5 — колонки с хлоридом кальция и оксидом фосфора (V); 6 — электропечь; 7 — фарфоровая трубка с углем; 8 — фильтр.

углем, соединенную с фильтром 8 (трубка, наполненная ватой). Трубку 7 нагревают в электрической печи 6 до 700—800 °С (при работе с углем). После такой очистки хлор содержит небольшое количество оксида углерода (II). Если тщательной очистки хлора не требуется, то после промывной склянки ставят еще одну или две склянки с концентрированной серной кислотой. Очистительная система не должна быть велика, так как для вытеснения воздуха из большого прибора потребуется значительное количество хлора.

### Гексагидрат хлора

Пробирку наполняют до половины дистиллированной водой, помещают в измельченный лед и через воду пропускают хлор до образования большого количества мелких кристалликов гидрата хлора (*тяга!*). Кашицеобразную массу запаивают. Нижнюю часть пробирки во время запаивания необходимо поместить в лед.

Для получения более крупных кристаллов пробирку нагревают до 30—40 °С. При этом кристаллогидрат разлагается на жидкий хлор и воду, насыщенную хлором. Затем пробирку медленно охлаждают до 0 °С. Чем медленнее охлаждать, тем более крупные образуются кристаллы. Гексагидрат хлора  $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получается в виде желтых кристаллов. Он разлагается при 2,6 °С, критическая температура его разложения 28,7 °С при 600 кПа.

### Хлороводород, соляная кислота и ее очистка

Хлороводород, который используется в лабораторных условиях для хлорирования металлов, получают приливанием по каплям серной кислоты к соляной или к хлориду натрия, находящихся в перегонной колбе. За скоростью выделения хлороводорода следят по прохождению пузырьков в промывалке, наполненной серной кислотой. Для очистки от мельчайших брызг серной кислоты и дальнейшей осушки, если в этом имеется необходимость, хлороводород пропускают через колонку, в которой имеется битое стекло, смоченное серной кислотой.

Реактивная соляная кислота вполне пригодна для большинства работ по синтезу. Для получения более чистой соляной кислоты рекомендуется в колбе для перегонки получить хлороводород (приливанием серной кислоты к соляной), пропустить его через раствор хлорида олова (II) и поглотить его чистой водой. Значительная очистка достигается при простой перегонке соляной кислоты в кварцевом перегонном аппарате. Кислоту,  $c(\text{HCl}) = 8—10$  моль / л, можно очищать с помощью ионообменных смол КУ-2 и АВ-17. Происходит удаление большей части железа, меди, мышьяка, олова, титана и др., но примеси марганца, серебра, кобальта при этом не удаляются.

В бюретку на 25—30 мл помещают ионообменную смолу (рис. 26), сверху отдельными порциями вливают 150—200 мл

соляной кислоты и фильтруют около 1 ч. Для очистки загрязненной смолы ее промывают чистой водой, затем раствором трилона Б и снова водой.

### Оксид хлора (IV)

В колбе с газоотводной трубкой объемом 250 мл смешивают 30 г хлората калия и 25 г щавелевой кислоты. Смесь слегка увлажняют водой и нагревают до 60 °С:



Отходящие газы отправляют для осушки в трубку, наполненную оксидом фосфора (V), а затем в небольшую U-образную трубку, охлаждаемую сухим льдом. Части прибора для получения оксида хлора (IV) должны соединяться на шлифах.

Оксид хлора (IV)  $\text{ClO}_2$  можно хранить непродолжительное время в открытом сосуде, так как в запаянных ампулах вследствие его разложения создается большое давление и может произойти взрыв. Жидкий оксид хлора (IV) часто взрывается без видимых причин. Взрыв наступает и в присутствии органических веществ.

Более устойчив водный раствор  $\text{ClO}_2$ . Для его приготовления отходящие газы направляют в воду, охлаждаемую смесью льда и соли. При 4 °С в одном объеме воды растворяется 20 объемов оксида хлора (IV). При этом  $\text{ClO}_2$  частично взаимодействует с водой.

## § 2. БРОМ

### Бром

В реакционную колбу (рис. 59), соединенную с холодильником, помещают смесь из 5 мас. ч. бромида калия и 2 мас. ч. оксида марганца (IV) или дихромата калия. Из капельной воронки, пришлифованной к горлу колбы, приливают небольшими порциями 4 мас. ч. концентрированной серной кислоты. Реак-

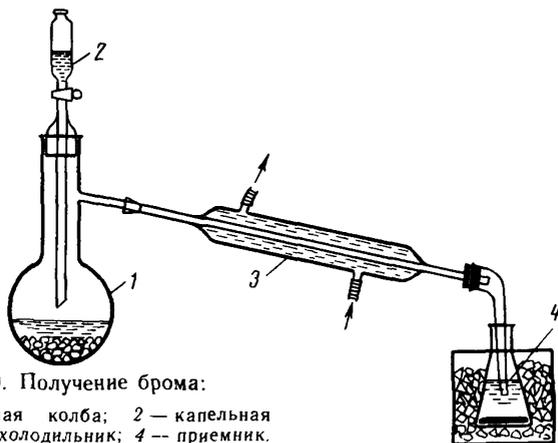
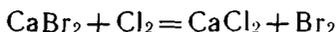


Рис. 59. Получение брома:

1 — реакционная колба; 2 — капельная воронка; 3 — холодильник; 4 — приемник.

ционную смесь в конце реакции слегка подогревают. Ввиду низкой температуры кипения брома (59,2 °С) для конденсации его паров нужно применить хорошо действующий холодильник. Жидкий бром собирают под слоем дистиллированной воды, приемник при этом помещают в охлаждающую смесь или в снег. Холодильник соединяется с колбой на шлифах, так как корковые и резиновые пробки быстро разрушаются. Бром, полученный таким способом, содержит следы хлора и иода, а в некоторых случаях соединения серы и др.

По одному из методов бром очищают растворением его в концентрированном водном растворе чистого бромида кальция или калия с последующей медленной отгонкой брома из раствора. Для перегонки брома пользуются приборами, изображенными на рисунке 59. В колбу наливают концентрированный раствор бромида кальция и бром. Затем колбу нагревают на водяной бане. По мере уменьшения количества брома в колбе его добавляют туда из капельной воронки, конец которой опускают в раствор. В приемник для брома наливают дистиллированную воду, под которой он и собирается. Этот метод позволяет отделить от брома главным образом механические примеси и хлор, который вступает в реакцию с бромидом кальция или калия:



Затем бром отделяют при помощи делительной воронки и высушивают над серной кислотой или оксидом фосфора (V).

### Бромоводород и бромоводородная кислота

Непосредственное взаимодействие брома с водородом происходит при нагревании их в присутствии катализатора (платины).

Трубку 3 (рис. 60) из тугоплавкого стекла или кварца заполняют рыхлым платинированным асбестом. Его готовят из волокнистого асбеста; сначала пропитывают асбест в тигле 3—4%-ным раствором гексахлороплатиновой кислоты, а затем

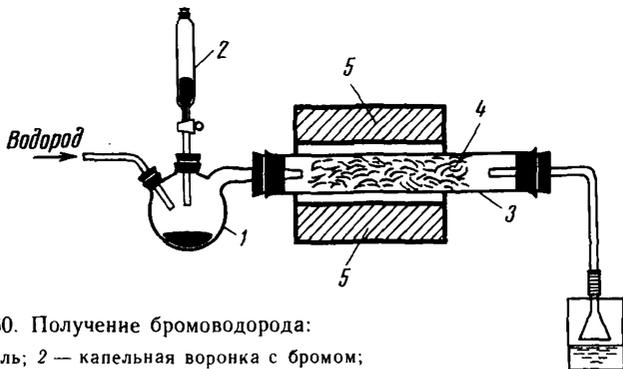


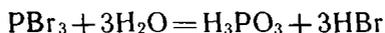
Рис. 60. Получение бромоводорода:

- 1 — смеситель; 2 — капельная воронка с бромом;  
3 — трубка; 4 — платинированный асбест; 5 —  
электроды; 6 — стакан с водой.

прокаливают в муфеле при 600—700 °С. На 1 г асбеста расходуется около 1 мл раствора гексахлороплатиновой кислоты.

Перед началом работы воздух из прибора вытесняют водородом и трубку нагревают до 360—380 °С. В реторту наливают бром и нагревают его на водяной бане до 36—38 °С. Предварительно регулируют скорость подачи водорода. Для этого газоотводную трубку опускают в воду. Пожелтение раствора указывает, что скорость подачи водорода слишком велика и бром не успевает вступить в реакцию. В этом случае подачу брома следует уменьшить. Отрегулировав ток водорода, к газоотводной трубке присоединяют воронку и опускают ее в стакан с водой. При случайных «проскоках» брома через слой платинированного асбеста необходимо между реактором и поглотителем поместить трубку, наполненную влажным фосфором.

Бром для получения бромоводорода следует предварительно перегнать и осушить хлоридом кальция, а водород очистить от кислорода и хорошо высушить. Если реторту нагреть выше 36—38 °С, то в газовой фазе будет избыток брома, который загрязняет кислоту. При понижении температуры водяной бани часть водорода не вступает в реакцию и тратится непроизводительно. При этом бром частично конденсируется в реторте или в реакторе 3. Во избежание конденсации брома отводную трубку реторты и входную часть реактора, выступающую из печи, следует делать короткими. Таким способом можно приготовить бромоводородную кислоту любой концентрации. Бромоводород получают также гидролизом бромида фосфора (III):



В колбу для перегонки помещают смесь из 10 г красного фосфора и 20 мл воды. Из капельной воронки постепенно, по каплям, приливают 35 мл брома. Бромоводород получается в результате гидролиза образующегося в колбе бромида фосфора (III). Его пропускают через U-образную трубку, наполненную стеклянной ватой или обрезками стекла, перемешанными с влажным красным фосфором для поглощения паров избыточного брома, и улавливают в поглотителе. Поглотитель представляет собой небольшую колбу, в которую наливают около 75—80 мл воды, а над ней помещают газоотводную трубку. Поглотитель нужно охлаждать, так как при растворении бромоводорода выделяется много теплоты. При работе с бромом необходимо соблюдать большую осторожность, потому что жидкий бром и пары его очень ядовиты. Все операции с ним нужно проводить под тягой. При переливании брома следует пользоваться воронкой. Чтобы взять определенное количество брома, нужно избегать взвешивания, а отмерять бром мензуркой или пипеткой. (*Тяга!*)

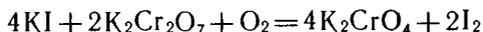
Бромоводородная кислота — бесцветная жидкость, которая иногда окрашена следами брома в желтоватый цвет. Хранить

ее следует в прохладном месте в склянках из темного стекла, так как на свету и при нагревании она частично разлагается.

### § 3. ИОД

#### Иод

Для получения иода смешивают 1 мас. ч. иодида калия и 1,5—2 мас. ч. дихромата калия. Смесь растирают, помещают в фарфоровую чашку, закрытую другой чашкой или часовым стеклом, на которое наливают воду. При нагревании смеси образующийся иод конденсируется на часовом стекле:



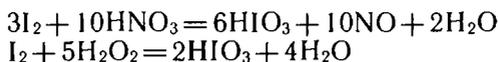
Для очистки иод смешивают с небольшим количеством иодида калия и сублимируют. Можно также иод растворить в концентрированном растворе иодида калия, отфильтровать через стеклянный фильтр и разбавить водой:



Выпавший осадок отсасывают, промывают холодной водой и высушивают в эксикаторе.

#### Иодноватая кислота

Для получения иодноватой кислоты  $HI O_3$  в широкогорлую колбу помещают мелкоистертый иод, обливают его концентрированной азотной кислотой,  $\rho = 1,52—1,54$  г / см<sup>3</sup>, или  $H_2O_2$ , слегка нагревают и все время взбалтывают:



Реакция окисления иода протекает медленно, и переработка даже нескольких граммов иода требует довольно длительного времени. Когда процесс окисления замедляется и жидкости в колбе остается мало, нужно прилить новую порцию азотной кислоты (пероксида водорода).

После растворения иода жидкость выпаривают при 110—120 °С в фарфоровой чашке, а полученный белый порошок иодноватой кислоты с соответствующим оксидом растворяют в небольшом количестве воды и выпаривают на водяной бане при 50—60 °С до появления осадка. После охлаждения раствора осадок иодноватой кислоты отсасывают, промывают на фильтре небольшим количеством холодной воды, затем этанолом и эфиром.

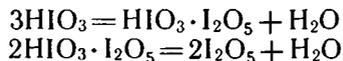
Растворимость иодноватой кислоты мало изменяется с температурой, поэтому перекристаллизовывать ее из воды нецелесообразно. Для выделения иодноватой кислоты из раствора можно использовать ее плохую растворимость в уксусной кислоте. Раствор выпаривают при 30—40 °С на водяной бане до начала

кристаллизации и прибавляют уксусную кислоту в объеме, примерно равном объему оставшегося после выпаривания раствора иодноватой кислоты. Осадок отсасывают, промывают на фильтре ледяной уксусной кислотой, затем этанолом и эфиром.

Иодноватая кислота — белое кристаллическое вещество, сушить ее можно при температуре не выше 30—40 °С. При нагревании, начиная с 110 °С, происходит частичное обезвоживание кислоты с образованием соответствующего оксида.

### Оксид иода (V)

Иодноватую кислоту помещают в стеклянную трубку и нагревают в токе сухого воздуха сначала при 100 °С, а затем при 240 °С. Разложение идет в две стадии:



При 275 °С белый кристаллический порошок оксида иода (V) разлагается, что заметно по появлению фиолетовых паров иода. Ввиду гигроскопичности вещество хранят в запаянной ампуле.

## § 4. МАРГАНЕЦ

### Марганец

Исходным веществом для получения марганца служит оксид марганца (II, III)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , получаемый прокаливанием оксида марганца (IV) в фарфоровом тигле при 950—1100 °С:



Оксид марганца (IV) непригоден для получения металлического марганца. Оксид марганца (II) внепечным способом (без подогрева) не восстанавливается алюминием, так как выделяющейся теплоты при реакции недостаточно для нагревания смеси.

Для снижения потерь марганца со шлаком, где он остается в виде алюмината марганца (II), следует добавить к реакционной смеси какие-либо основные оксиды, например оксид кальция, который уменьшает вязкость и облегчает расплавление. Шихту составляют из 50 г оксида марганца (II, III), 15,7 г алюминия и 5—6 г свежeproкаленного оксида кальция. Соблюдая те же соотношения, можно брать и большие количества исходных веществ. После перемешивания смесь помещают в тигель и поджигают (рис. 3).

**Марганец электролитический.** Стандартный электродный потенциал марганца имеет значительное отрицательное значение, он равен — 1,1 В, поэтому из кислых растворов на катоде марганец не выделяется. При  $\text{pH} = 8,1—8,4$  электродный потенциал марганца смещается в более положительную сторону, это и позволяет его получать электрохимическим методом. На аноде выделяется кислород и окисляется марганец с образованием оксида

марганца (IV). При этом кислотность в прианодном пространстве повышается, выход марганца снижается. Поэтому в промышленности электролиз ведут в ваннах, имеющих диафрагму, отделяющую катодное и анодное пространство. В лабораторных условиях можно работать без диафрагмы.

Электролит содержит 20—30 г/л ионов марганца (II) (в виде сульфата) и 135—140 г/л сульфата аммония, который увеличивает электропроводность. Катод делается из листовой нержавеющей стали. Катодная плотность тока около 5 А/дм<sup>2</sup>, анодная — 10 А/дм<sup>2</sup>, т. е. анод по площади делают в два раза меньше, что несколько снижает количество оксида марганца (IV) на аноде. Температура 25—30 °С. Выход по току около 50%. Электролиз проводят, как описано (ч. I, гл. III, § 1). После окончания электролиза катод промывают водой, высушивают и марганец снимают механически. Для уменьшения адгезии марганца катод полируют и ополаскивают разбавленным раствором силиката натрия.

### Сплавы марганца

**Сплавы марганца с ванадием.** Для получения сплавов используют оксид марганца (II, III), получаемый прокаливанием оксида марганца (IV) при 950—1000 °С. Смесь оксида марганца (II, III) и оксида ванадия (V) восстанавливается алюминием при любых соотношениях компонентов. Реакция протекает бурно вследствие выделения больших количеств теплоты, что приводит к разложению оксидов с выделением кислорода и частичному испарению марганца. Сплав загрязняется алюминием, поскольку его берут в теоретически необходимом количестве, а часть марганца остается в шлаке в невосстановленном виде.

**Сплав марганца с хромом.** При восстановлении алюминием оксида марганца (II, III) с оксидом хрома (III) около 20% марганца остается в шлаке, который в основном состоит из алюмината марганца  $Mn(AlO_2)_2$ . Реакция начнется, если смесь содержит 45% оксида марганца (II, III). Но лучше содержание этого оксида увеличить, например, до 50—60%. Тогда следует взять 25 г оксида марганца (II, III), 25 г оксида хрома (III) и 16,71 г алюминия.

**Сплавы марганца с молибденом.** Оксид марганца (II, III) и оксид молибдена (VI) восстанавливаются алюминием при любом соотношении этих оксидов, и, следовательно, этим методом можно получить любые сплавы марганца с молибденом. Реакция, особенно при большом содержании оксида молибдена (VI), протекает бурно, сопровождается некоторым разбрасыванием реакционной смеси. Поэтому в эту смесь желательно добавить около 10% фторида кальция (реакции проводят, как описано в § 1, гл. II, ч. I).

## Оксид марганца (II)

Оксид марганца (II)  $MnO$  получается из оксида марганца (IV)  $MnO_2$  или из оксида марганца (II, III)  $Mn_3O_4$  восстановлением водородом при 400—500 °С (рис. 1, 2). Процесс можно вести и при более высокой температуре, так как даже при 1200 °С константа равновесия восстановления металла из оксида марганца (II) равна  $5,89 \cdot 10^{-6}$ , т. е. при такой температуре для образования, например, 0,001 г марганца потребовалось бы пропустить над его оксидом несколько тысяч литров абсолютно сухого водорода. Между тем даже тщательно осушенный водород содержит влаги больше, чем это соответствует константе равновесия реакции окисления металла до оксида марганца (II).

## Оксид марганца (II, III)

Оксид марганца (II, III)  $Mn_3O_4$  получают прокаливанием оксида марганца (IV)  $MnO_2$  в фарфоровом тигле при 1000—1100 °С до постоянной массы. Продукт следует охлаждать быстро, не открывая крышку тигля. Оксид марганца (II, III) черного цвета с коричневым оттенком, на воздухе устойчив.

## Оксид марганца (III)

Оксид марганца (III)  $Mn_2O_3$  получают прокаливанием оксида марганца (IV)  $MnO_2$  в фарфоровом тигле в течение 2 ч (до постоянной массы). В качестве нагревательного прибора пользуются тигельной электропечью. Температуру прокалывания поддерживают постоянной в пределах 580—620 °С. При более низкой температуре скорость разложения оксида марганца (IV) сильно уменьшается, а при более высокой возможно образование оксида марганца (II, III).

При прокаливании около 600 °С получается  $\alpha$ -форма оксида с кубической кристаллической решеткой. Существует еще одна —  $\beta$ -форма оксида марганца (III), имеющая тетрагональную решетку. Оксид марганца (III) черного цвета, на воздухе устойчив.

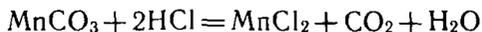
## Оксид марганца (IV)

Оксид марганца (IV)  $MnO_2$  получают прокаливанием нитрата марганца  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  при 420 °С до полного удаления оксида азота в фарфоровой чашке или тигле в электрической печи (*тяга!*). После прокалывания продукт промывают на стеклянном фильтре разбавленной азотной кислотой и высушивают при 105 °С. Оксид марганца (IV) черного цвета, на воздухе устойчив.

## Хлорид марганца (II) (безводный и тетрагидрат)

Лодочку с мелкораздробленным марганцем помещают в фарфоровую или кварцевую трубку (рис. 11). Вытесняют воздух хлором и нагревают трубку до 650—700 °С. Хлорировать можно и в стеклянной трубке, куда помещают кусочки марганца (рис. 2). Хлорид марганца (II) имеет розовый цвет. Он образуется в

расплавленном виде. Ввиду гигроскопичности хлорид марганца (II) запаивают в трубке для хлорирования. Безводный хлорид марганца (II) можно получить обезвоживанием кристаллогидрата. Сначала его частично обезвоживают нагреванием в фарфоровой чашке при 120—130 °С. Затем растертый продукт помещают в трубку для хлорирования и нагревают его в токе сухого хлороводорода, постепенно повышая температуру в течение двух часов до 650 °С. Для получения тетрагидрата на карбонат марганца (II) действуют хлороводородной кислотой (1 : 1 или 1 : 2), взятой в некотором недостатке:



Полученный раствор отфильтровывают от примесей и нерастворившегося карбоната, фильтрат подкисляют хлороводородной кислотой и выпаривают при температуре не выше 52 °С до начала кристаллизации. Выпавшие после охлаждения кристаллы тетрагидрата хлорида марганца (II) отсасывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают непродолжительное время в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. При длительном обезвоживании вещество теряет часть кристаллизационной воды.

Хлорид марганца (II) можно также получить переработкой остатков, образующихся при получении хлора действием соляной кислоты на оксид марганца (IV). Эти остатки выпаривают в фарфоровой чашке, а затем подсушивают при 200 °С. Твердый остаток заливают таким количеством воды, чтобы она покрыла его, затем кипятят, добавив к раствору небольшое количество карбоната марганца, и отфильтровывают от примесей. Если раствор содержит железо (проба с роданидом калия), к нему добавляют еще некоторое количество карбоната марганца (II), нагревают и отфильтровывают от осадка. Затем раствор подкисляют соляной кислотой, выпаривают, доводя до плотности 1,53, и охлаждают. В дальнейшем поступают, как сказано выше.

Тетрагидрат хлорида марганца (II)  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  розового цвета, во влажном воздухе он постепенно расплывается.

## Глава IX

### ЭЛЕМЕНТЫ ВОСЬМОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

#### § 1. ЖЕЛЕЗО

##### Железо

При получении железа восстановлением его оксидов водородом можно воспользоваться  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Прокаленные при высоких температурах оксиды, особенно  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , восстанавливают-

ся медленно, поэтому необходимо применять сравнительно высокие температуры (600—700 °С).

Оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученный высушиванием гидроксида железа (III) при 110—120 °С, начинает восстанавливаться водородом при 270 °С, но реакция при этой температуре протекает довольно медленно, и продукт получается пирофорным. Чтобы получить железо, более устойчивое по отношению к кислороду воздуха, восстановление надо вести при более высоких температурах (примерно 550—650 °С). В этих условиях восстановление заканчивается через 15—20 мин и железо образуется в виде тончайшего порошка, но пирофорными свойствами уже не обладает (рис. 1, 2).

Реакция восстановления протекает ступенчато. Сначала получается  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а в дальнейшем — металл; при температуре выше 573 °С образуется еще один промежуточный продукт — оксид железа (II). При температуре восстановления 600 °С железо получается в виде несколько спеченного порошка и легко поддается измельчению в ступке, а при 800 °С — в виде трудноизмельчаемой губки и обладает некоторой ковкостью. Из оксидов железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  алюминотермическим путем образуется железо в виде куска. Алюминий берут в соответствии с уравнением реакции (рис. 3).

Другим методом получения чистого безуглеродистого железа является электрохимический, позволяющий получить продукт 99,95%-ной чистоты. Поскольку стандартный потенциал равен 0,44 В, т. е. близок к равновесному потенциалу водородного электрода, и железо выделяется со значительной химической поляризацией, на катоде, помимо железа, выделяется и водород (его перенапряжение выделения на железе невелико).

Поляризация железа и водородное перенапряжение снижают ся при повышении температуры. Поэтому выход по току увеличивается при повышении температуры. С понижением pH резко падает выход по току. Но сильно снижать концентрацию кислоты нельзя: возможно выпадение основных солей железа.

Железо, получаемое из хлоридов, менее хрупко по сравнению с железом, получаемым из сернокислотных растворов. Хлориды железа к тому же лучше растворимы по сравнению с сульфатами. Поскольку при электролизе с нерастворимыми анодами происходит быстрое повышение кислотности раствора, понижающее выход по току, лучше работать с растворимыми анодами из мягкого железа. Электролитом служит насыщенный раствор хлорида железа (III), а катодом и анодом — листовое железо (рис. 6). Электролиз проводят при плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup>. Железо получается в виде плотных чешуек. Катод промывают водой, затем разбавленным раствором соды и для пассивации раствором, содержащим 2—3 г/л соды и 1—2 г/л нитрита натрия. После высушивания при 50—60 °С осадок механически снимают с катода.

## Сплавы железа

**Сплавы железа с титаном.** При алюминотермическом восстановлении смеси оксида железа (III) и оксида титана (IV) оксида железа (III) нужно брать не менее 53,2%:

$$\omega (\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\left(\frac{t_{\text{пл. шлага}}}{K} - q (\text{TiO}_2)\right)}{q (\text{Fe}_2\text{O}_3) - q (\text{TiO}_2)} \cdot 100\%,$$

$$\omega (\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\left(\frac{1850}{0,69} - 1346\right) \cdot 100\%}{3854 - 1346} = 53,2\%$$

Значительная часть титана остается в шлаке в виде алюминатов двух- и трехвалентного титана, и образующийся шлак плавится при 1850 °С. При таком соотношении оксидов ввиду напряженного теплового баланса значительная часть сплава остается в шлаке. Поэтому содержание оксида железа (III) в смеси лучше увеличить до 55—60%. Берут смесь из 30 г оксида железа, 20 г оксида титана (IV) и 19,22 г алюминия. Если для реакции используется двойной оксид железа (II, III), то его нужно взять не менее 60—65%:

$$\omega (\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{\left(\frac{t_{\text{пл. шлага}}}{K} - q (\text{TiO}_2)\right)}{q (\text{Fe}_3\text{O}_4) - q (\text{TiO}_2)} \cdot 100\%,$$

$$\omega (\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{\left(\frac{1850}{0,69} - 1346\right) \cdot 100\%}{3556 - 1346} = 60,4\%$$

**Сплавы железа с ванадием.** Смесь оксида железа (III) и оксида ванадия (V) восстанавливается алюминием при любом соотношении оксидов. Реакция протекает бурно, с некоторым разбрасыванием реакционной смеси. Более спокойно идет реакция с оксидом железа (II, III).

**Сплавы железа с хромом.** Если при получении феррохрома брать оксид хрома (III) и оксид железа (III), то оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  потребуется не менее 37—40%:

$$\omega (\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\left(\frac{t_{\text{пл. (Al}_2\text{O}_3)} }{K} - q (\text{Cr}_2\text{O}_3)\right)}{q (\text{Fe}_2\text{O}_3) - q (\text{Cr}_2\text{O}_3)} \cdot 100\%.$$

$$\omega (\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\left(\frac{2050}{0,69} - 2444\right) \cdot 100\%}{3854 - 2444} = 37,3\%$$

**Сплавы железа с молибденом.** Смесь оксида железа (III) с оксидом молибдена (VI) восстанавливается алюминием при всех соотношениях оксидов. Реакции протекают бурно, особенно при наличии в шихте больших количеств оксида молибдена (VI).

Более спокойно реакции идут, когда в качестве второго компонента используется оксид железа (II, III).

**Сплавы железа с марганцем.** Смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  восстанавливается при всех соотношениях оксидов. Поэтому алюминотермическим методом можно получить любые сплавы железа с марганцем. Реакции проводят, как описано (ч. I, гл. II, § 1).

### Гидроксид железа (II)

Насыщенный водный раствор  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  настаивают 1—2 ч с металлическим железом, чтобы удалить возможные следы ионов трехвалентного железа. К раствору приливают концентрированный раствор аммиака.

Гидроксид железа (II) ввиду его особой чувствительности к кислороду следует получать при полном отсутствии воздуха. Через раствор аммиака и смесь следует предварительно пропускать в течение некоторого времени азот, аргон или оксид углерода (IV). В последнем случае гидроксид будет немного загрязнен карбонатом железа. Гидроксид железа (II) белого цвета; при наличии незначительной примеси гидроксида железа (III) он приобретает зеленоватую, а затем коричневую окраску. Хранить его практически невозможно.

### Различные гидроксиды трехвалентного железа

Берут 8,1 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и растворяют в 20 мл воды, раствор вливают при перемешивании в 20 мл 6%-ного раствора аммиака. Выпавший аморфный гидроксид промывают несколько раз декантацией 80—100 мл воды. Затем к гидроксиду (с остатками воды) приливают равный объем раствора гидроксида калия (4 г), смесь перемешивают и нагревают в течение 2—2,5 ч на водяной бане до 60—70°C. При этом происходит дегидратация гидроксида железа (III) и образование светло-желтой  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ . Поскольку  $\text{KOH}$  с трудом отмывается, к смеси добавляют 5—8 г хлорида аммония и после перемешивания смесь промывают декантацией (горячей водой) до удаления хлорид-ионов в промывных водах. Затем препарат отфильтровывают на воронке с отсасыванием и сушат в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция или серной кислотой. Полученный препарат — мелкокристаллическое светло-желтое вещество, устойчивое на воздухе, при нагревании (250°C) превращается в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Берут 6 г  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и растворяют в 150 мл воды, фильтруют и приливают к раствору 8,4 г гексаметилентетрамина (уротропина) в 30 мл воды. При этом выпадает осадок гидроксида железа. К смеси прибавляют 1—2 г нитрита натрия, растворенного в 30 мл воды, и нагревают до 60°C; происходит окисление железа, сопровождающееся выделением оксидов азота (*тяга!*). Полученную смесь взбалтывают и осадок промывают декантацией, используя теплую воду, до удаления следов ионов

хлора и отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок сушат в шкафу при 60 °С. Он превращается при 250—400 °С в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Препарат темно-оранжевого цвета, на воздухе устойчив.

### Оксид железа (II)

Оксид железа (II) FeO получают восстановлением оксида железа (III) или окислением металлического железа. Процесс восстановления проводят при 700—800 °С (рис. 1).

Константа равновесия реакции восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> водородом  $K_p = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2]$  при 727 °С равна 10<sup>12</sup>, а при восстановлении металла из FeO при той же температуре — 0,51. Поэтому при получении оксида железа (II) соотношение концентраций паров воды и водорода не должно быть меньше 0,51. Чтобы восстановление проходило удовлетворительно, это соотношение нужно поддерживать около 0,6, т. е. в газовой фазе должно быть около 60% паров воды. Процент использования водорода при этом невелик.

Для получения оксида железа (II) (рис. 1) кварцевую или фарфоровую лодочку с 0,1—0,2 г оксида железа (III) помещают в кварцевую трубку, которую соединяют с источником водорода. Для насыщения водяными парами водород после очистки пропускают через промывную склянку с водой, нагреваемой до 75—80 °С на водяной или парафиновой бане. Вода не должна конденсироваться в газоподводящей трубке, так как это приводит к обогащению газовой фазы водородом и к восстановлению оксида железа (II) до металлического железа. Поэтому газоподводящую трубку нагревают до 75—80 °С или даже несколько выше (подогревают электроплиткой или газовой горелкой). Концы трубки для восстановления нагревают до 100—120 °С, чтобы в них не конденсировалась вода (трубка должна быть небольшой длины). Сначала из прибора вытесняют воздух пароводородной смесью. Место трубки, где находится лодочка, нагревают до 650—700 °С.

После окончания реакции из прибора, не изменяя температуры печи, вытесняют азотом восстановительную смесь, а затем систему охлаждают в атмосфере азота. Если уменьшение массы взятого оксида железа (III) не соответствует теоретическому расчету, то восстановление продолжают. При изменении температуры продукт может загрязняться железом или его оксидом.

Оксид железа (II) черного цвета. При нагревании на воздухе до 200—250 °С он окисляется с выделением теплоты. При температуре ниже 572 °С оксид железа (II) постепенно разлагается, превращаясь в металлическое железо и оксид железа (II, III). Максимальная скорость превращения наблюдается при 430 °С. Содержание кислорода в оксиде железа (II) может колебаться в некоторых пределах; обычно оно несколько меньше, чем это соответствует формуле. На воздухе оксид устойчив.

## Оксид железа (II, III)

Оксид железа (II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  можно получить из оксида железа (III) при восстановлении водородом, насыщенным водяными парами. Давление кислорода при термической диссоциации оксида железа (III) при температуре  $727^\circ\text{C}$  равно  $18,7$  нПа. Частное от деления этого числа на значение константы диссоциации водяных паров — это значение константы равновесия реакции восстановления оксида железа (III), которое будет равно  $5,55 \cdot 10^4$ . При экспериментальном определении константа равновесия  $K_p = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2]$  для высоких температур оказалась равной  $\sim 10^9$ . Следовательно, оксид железа (III) восстанавливается уже при наличии следов водорода в парах воды. Такое восстановление можно провести в приборе (рис. 1). Лодочку с 2—3 г оксида железа (III) помещают в реактор — фарфоровую или кварцевую трубку, закрытую пробками. К одному концу реактора присоединяют промывную склянку с водой, соединенную с источником водорода. Реактор нагревают в печи до  $800^\circ\text{C}$ , а воду в промывной склянке — до  $95^\circ\text{C}$ . Газоподводящая трубка, соединяющая промывную склянку с трубкой для восстановления, также должна быть нагрета до  $95^\circ\text{C}$  или выше, чтобы вода в ней не конденсировалась. Отклонения в составе газовой фазы в сторону увеличения концентрации водорода могут привести к загрязнению получаемого продукта оксидом железа (II).

Восстановление можно вести и при температуре ниже  $572^\circ\text{C}$  в течение 3—4 ч. В этом случае используют трубчатую печь, нагретую до  $400$ — $500^\circ\text{C}$ . Лодочку с оксидом железа (III) помещают в фарфоровую трубку. Водород, применяемый для восстановления, насыщают водяными парами, пропуская его через промывалку с водой, нагретой до  $30$ — $50^\circ\text{C}$ . В таких условиях не обязательно следить за точным количественным составом газовой смеси. Полученный продукт высушивают при  $100$ — $110^\circ\text{C}$ . Во избежание возможного окисления его охлаждают в атмосфере чистого азота.

## Оксид железа (III)

Оксид железа (III) образуется при прокаливании нитрата или гидроксида железа (III). Нитрат железа (III) сначала нагревают в фарфоровой чашке до расплавления, а затем при непрерывном помешивании до затвердевания. Для полного удаления кристаллизационной воды и разложения основных нитратов продукт прокаливают в фарфоровом тигле при  $600$ — $700^\circ\text{C}$ . Если исходное вещество было достаточно чистым и предварительно подвергалось перекристаллизации, оксид железа (III) содержит примеси только в количестве тысячных долей процента.

Для получения гидроксида железа (III) к раствору соли трехвалентного железа, например нитрату или хлориду, подогретому до  $50$ — $60^\circ\text{C}$ , приливают водный раствор аммиака в избытке.

Выпавший гидроксид железа (III) несколько раз промывают декантацией (горячей водой), затем отфильтровывают и осадок промывают на фильтре до полного удаления нитрат-ионов или хлорид-ионов. Затем фарфоровой ложкой переносят осадок с фильтра в фарфоровую чашку, высушивают в сушильном шкафу и прокаливают при 600—700 °С в течение 1 ч.

Если в качестве исходной соли берут раствор сульфата железа (II) или двойной сульфат железа и аммония, то железо перед осаждением лучше окислить. Для этого к нагретому раствору соли при непрерывном помешивании надо прилить азотную кислоту (*тязга!*). Окончание реакции узнают по прекращению выделения оксидов азота или по отрицательной реакции на ион двухвалентного железа: В дальнейшем с раствором поступают так, как было описано. Оксид железа (III) кирпично-красного цвета, на воздухе устойчив.

### Хлорид железа (III)

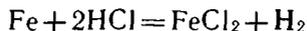
Железо в виде порошка, проволоки или стружки помещают в первое колено четырехколенной трубки и при 300—400 °С пропускают над ним ток сухого хлора, по возможности не содержащего кислорода (рис. 9):



Железо при этом разогревается за счет теплоты реакции (ток хлора должен быть непрерывным). Образующийся хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$  возгоняется во второе колено трубки в виде темных листочков с фиолетовым оттенком. При этом нужно горелкой нагревать также и суженную часть трубки, где может скопиться хлорид железа (III) и образоваться пробка. Для очистки  $\text{FeCl}_3$  его в токе хлора перегоняют при 250 °С в третье колено трубки, которое запаивают. Для удаления хлора полезно через трубку перед запаиванием пропустить оксид углерода (IV). Хлорид железа (III) гигроскопичен, поэтому его хранить нужно только в запаиваемых ампулах.

### Кристаллогидраты хлорида железа (II)

Для получения чистого дихлорида железа нужно брать наиболее чистое железо (полученное восстановлением оксида железа (III), приготовленного из чистых солей). Такое железо растворяют в 15—20%-ной хлороводородной кислоте. Для предупреждения окисления железа до трехвалентного состояния его растворяют в отсутствие кислорода воздуха, например в атмосфере  $\text{CO}_2$  (железо берут в избытке):



Реакцию удобно проводить в стеклянной колбе, имеющей сбоку отводную трубку. Сверху колбу закрывают пробкой с трубкой, подводящей из аппарата Киппа слабую струю оксида углерода (IV). После того как основная часть растворится, смесь на-

гревают почти до кипения, не прерывая тока оксида углерода (IV), и, слегка охладив ее, фильтруют. Чтобы предупредить окисление железа, раствор фильтруют в колбу, предварительно наполненную оксидом углерода (IV), который пропускают и в первую колбу. Оксид углерода (IV), выходя из бокового отверстия колбы вместе с раствором, заполняет воронку для фильтрования. Затем раствор упаривают на водяной бане, все время пропуская в колбу с раствором слабую струю оксида углерода (IV). Как только на поверхности жидкости появится кристаллическая пленка, раствор охлаждают до 13—14 °С (не ниже 12,3 °С). При этих условиях осаждается тетрагидрат хлорида железа (II)  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ . Светло-голубые кристаллы его быстро отсасывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают при 25—30 °С в чашке, пропуская в нее слабую струю сухого оксида углерода (IV).

Для выделения тетрагидрата его раствор можно также насытить хлороводородом. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством концентрированной хлороводородной кислоты и высушивают на воздухе до удаления запаха хлороводорода. Продукт следует хранить в плотно закрытой склянке, чтобы предупредить его постепенное поверхностное окисление.

Из того же раствора, но при температуре ниже 12,3 °С легко выделить гексагидрат хлорида железа (II)  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Его можно также получить из насыщенного при 10 °С раствора дихлорида, охлаждая раствор до —15 °С. Чтобы вызвать выпадение кристаллов, нужно потереть стеклянной палочкой о стенку колбы. Кристаллы отсасывают в термостате при температуре ниже —12 °С и высушивают между листами фильтровальной бумаги. При температуре выше 12,3 °С гексагидрат растворяется в своей кристаллизационной воде, а при охлаждении снова кристаллизуется.

### Нитриды железа

Известно два нитрида железа:  $\text{Fe}_2\text{N}$  и  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Для получения нитрида железа  $\text{Fe}_2\text{N}$  фарфоровую лодочку с гидроксидом железа (III), обезвоженным при 300—350 °С, помещают в трубку и, вытеснив из прибора воздух сухим водородом, восстанавливают гидроксид железа (III) до металлического железа при 400—500 °С. Затем железо нагревают в токе аммиака в течение 2 ч. Нитрид железа  $\text{Fe}_2\text{N}$  получается в виде черного порошка, нестойкого в воздухе. Хранить его следует в запаянной ампуле.

Нитрид железа состава  $\text{Fe}_4\text{N}$  готовят из металлического железа, полученного разложением карбонила железа. Этот нитрид можно также получить из  $\text{Fe}_2\text{N}$  нагреванием его в пробирке из тугоплавкого стекла в вакууме при 500 °С в течение 1—2 ч. Нитриды железа и особенно нитриды других черных металлов обладают большой твердостью. На этом основании

применяется в технике обработка (азотирование) изделий из легированной стали аммиаком при 600 °С. После насыщения металла азотом образуются нитриды легирующих компонентов, которые придают поверхности большую твердость.

### Карбид железа (цементит)

Чистое листовое железо толщиной около 0,5—1 мм нарезают небольшими кусочками, засыпают графитовым порошком и прокаливают в течение 2—3 ч при 900—950 °С в закрытом тигле. Затем кусочки отделяют от графита жесткой щеткой, отмывают водой и растворяют в избытке 50%-ного раствора уксусной кислоты. Полученный серый порошок промывают водой, этанолом, эфиром и высушивают. Более загрязненный продукт образуется при растворении белого чугуна.

Чугун (4—5 г), содержащий минимальное количество кремния, растворяют в ледяной уксусной кислоте, разбавленной водой в соотношении 1:1. Полученный серый порошок  $Fe_3C$  промывают разбавленной уксусной кислотой, водой, спиртом, эфиром и высушивают. Продукт может быть несколько загрязнен гидратированным оксидом кремния (IV) и карбидами других элементов.

### Сульфат железа (III) (тетрагидрат)

В коническую колбу помещают 10 г сульфата железа (II)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , истертого в порошок, приливают к нему для окисления около 100 г концентрированной (92—94%) серной кислоты и, закрыв колбу небольшой воронкой, кипятят раствор около 1 ч (*тяга!*). Постепенно из него выпадают кристаллы тетрагидрата сульфата железа (III)  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$  в виде шестигранных таблеток. Соль отсасывают на стеклянном фильтре, отмывают от серной кислоты этанолом, эфиром и высушивают при 30—40 °С.

Окислить двухвалентное железо можно в растворе также азотной кислотой или пероксидом водорода. Раствор выпаривают в фарфоровой чашке с небольшим избытком серной кислоты почти досуха (*тяга!*).

При комнатной температуре в эксикаторе над серной кислотой кристаллизуется девятиводный кристаллогидрат. Кристаллизация сульфата железа (III) идет медленно, и выделение кристаллов иногда продолжается в течение двух или трех дней. При 98 °С этот гидрат теряет пять молекул воды, при 125 °С за 6 ч — восемь молекул, при 175 °С получается безводная соль. Она гигроскопична и на воздухе постепенно расплывается. Сульфат железа (III)  $Fe_2(SO_4)_3$  — кристаллический порошок грязно-желтого цвета.

### Сульфат железа (II) (гептагидрат)

Металлическое железо, очищенное от ржавчины, растворяют при слабом нагревании в 20—25%-ном растворе серной кислоты и полученный насыщенный раствор вместе с нерастворившимся

остатком продолжают нагревать некоторое время. Затем раствор быстро фильтруют, слегка подкисляют разбавленной серной кислотой и кристаллизуют в эксикаторе над серной кислотой или в фарфоровой чашке, нагревая ее и пропуская при этом над поверхностью жидкости оксид углерода (IV). Для предупреждения окисления концентрирование раствора удобнее проводить в колбе, пропуская в нее при нагревании слабую струю оксида углерода (IV). После охлаждения раствора выпавшие кристаллы быстро отсасывают, промывают водой или 50%-ным раствором этанола и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Сульфат железа (II)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  можно осадить из раствора также этанолом. Эта соль светло-зеленого цвета. Ее хранят в плотно закрытой склянке, так как на воздухе она окисляется.

### **Нитрат железа (III) (девятиводный гидрат)**

Для получения нитрата железа (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  чистое железо, приготовленное восстановлением оксида железа (III) водородом, растворяют небольшими порциями при нагревании в избытке разбавленной (50—55%-ной) азотной кислоты:



Раствор фильтруют, концентрируют, нагревая на водяной бане, и оставляют для кристаллизации в эксикаторе над серной кислотой. Выпавшие кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством ледяной воды, подкисленной азотной кислотой, и сушат непродолжительное время в эксикаторе над твердым гидроксидом калия.

Раствор нитрата, нагретый до 40—45 °С, концентрируют в колбе, пропуская через раствор струю воздуха, осушенного серной кислотой. После появления на стенках первых кристалликов раствор охлаждают. Соль можно также выделить из раствора, прибавив к нему концентрированной азотной кислоты, в которой нитрат плохо растворим. После двукратной перекристаллизации нитрат содержит только следы некоторых элементов. Нитрат железа светло-фиолетового цвета, несколько гигроскопичен и постепенно расплывается во влажном воздухе, поэтому его хранят в плотно закрытой склянке.

### **Сульфат железа(II)-аммония**

Растворяют в минимальном объеме воды 139 мас. ч. сульфата железа (II) и 66 мас. ч. сульфата аммония. Растворы, если нужно, фильтруют, а затем нагревают их до 60—70 °С, сливают в фарфоровую чашку, подкисляют разбавленной серной кислотой. Во время охлаждения раствор рекомендуется перемешивать. Выпавший кристаллический осадок промывают один раз холодной водой и высушивают при 50—60 °С. Сульфат железа (II)-аммония  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеет светло-голубоватый цвет, на воздухе устойчив.

### Триоксалатоферрат (III) калия

Триоксалатоферрат (III) калия  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  можно получить двумя способами.

**1-й способ.** Смешивают концентрированные растворы оксалата калия и какой-либо соли железа (III), взятые в стехиометрических количествах. Раствор для кристаллизации помещают в эксикатор над серной кислотой. Кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают над серной кислотой в эксикаторе. Все эти операции следует проводить в затемненном помещении или при красном свете.

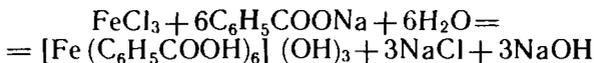
**2-й способ.** В кипящий раствор 35 г кристаллического сульфата железа (II) в 100 мл воды добавляют небольшими порциями 10—15 мл концентрированной азотной кислоты. Во время окисления выделяются оксиды азота, поэтому *работу нужно проводить под тягой*.

Полноту окисления проверяют в отдельной пробе раствором красной кровяной соли. Затем полученный раствор разбавляют до 2 л, приливают к нему избыток раствора аммиака (до появления слабого запаха) и выпавший гидроксид железа (III) отмывают 5—6 раз декантацией. После этого осадок  $Fe(OH)_3$  отфильтровывают через большой бумажный складчатый фильтр и промывают несколько раз небольшим количеством горячей воды до исчезновения сульфат-иона в промывных водах. Влажный гидроксид железа (III) вносят по частям в нагретый до 35—40 °С раствор 44 г кислого оксалата калия в 100 мл воды до тех пор, пока гидрогель не перестанет растворяться.

Растворение гидрогеля и все последующие операции следует вести в сосудах из темного стекла или выкрашенных черной краской, а лучше при красном освещении или в затемненном помещении, так как триоксалатоферрат (III) калия чувствителен к свету. Раствор образовавшегося триоксалатоферрата (III) калия фильтруют и фильтрат упаривают до начала кристаллизации. Выпадающие при охлаждении зеленые кристаллы отсасывают, промывают водой и этанолом, высушивают в эксикаторе. Хранить триоксалат  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  следует в темных склянках.

### Гексабензоат железа (III)

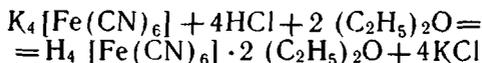
К разбавленному раствору хлорида железа (III) приливают насыщенный раствор бензоата натрия:



Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают при 40—50 °С. Гексабензоат железа (III) на воздухе устойчив, в воде нерастворим, хорошо растворим в ацетоне, из которого его можно перекристаллизовать.

## Гексацианоферрат(II) водорода (железистосинеродистая кислота)

К раствору 8,4 г гексацианоферрата(II) калия в 70 мл воды прибавляют 20 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Выделившийся осадок хлорида калия растворяют прибавлением небольших количеств воды. Затем добавляют 10—15 мл эфира и выделившееся эфирное соединение через несколько часов отсасывают, промывают небольшим количеством разбавленной хлороводородной кислоты, содержащей эфир:



Осадок растворяют в 10 мл этанола, отфильтровывают от нерастворившегося хлорида калия и в фильтрат добавляют 10 мл эфира. Осадок отфильтровывают, помещают в круглодонную колбу и нагревают до 40—50 °С, отсасывая выделяющийся эфир водоструйным насосом.

Получаемая кислота белого цвета, во влажном воздухе постепенно синее. Хранить ее следует в запаянном сосуде.

## § 2. КОБАЛЬТ

### Кобальт

Любой из оксидов кобальта помещают в трубку для восстановления и, вытеснив воздух водородом, проводят восстановление при 400—500 °С. Кобальт получается в виде порошка. При 250 °С кобальт получается в пирофорном состоянии, а при 900—1000 °С — в виде губки. Для восстановления кобальта алюминотермическим путем получают оксид кобальта (II, III)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , прокаливанием нитрата или оксида кобальта (III) при 650—700 °С, постепенно повышая температуру. На технокимических весах взвешивают 30—50 г оксида кобальта (II, III) и необходимое количество порошкообразного алюминия в соответствии с уравнением реакции:



Смесь перемешивают и проводят восстановление (ч. I, гл. II). Восстановление протекает бурно, с некоторым разбрасыванием реакционной смеси вследствие частичного разложения оксида кобальта (III) с выделением кислорода. Восстановление оксида кобальта (II) происходит более спокойно.

Для получения электролитического кобальта готовят электролит — насыщенный раствор сульфата кобальта (II). Электролиз ведут при катодной плотности тока от 2,5 до 3 А/дм<sup>2</sup> при 60 °С. Аноды изготовляют из чистого свинца, катоды — из нержавеющей стали. Катоды предварительно обрабатывают грубозернистой наждачной шкуркой для придания им шероховатости, а затем пассивируют в 75%-ном растворе азотной кислоты. Металл может

содержать следы никеля и других загрязнений, имеющих в кобальте.

### Сплавы кобальта

**Сплавы кобальта с титаном.** Их получают путем совместного восстановления оксидов кобальта с оксидом титана (IV). Согласно расчету минимальное количество оксида кобальта (II, III), которое нужно добавить к оксиду титана (IV), такое:

$$\omega(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{\left(\frac{t_{\text{пл. шлака}}}{K} - q(\text{TiO}_2)\right)}{q(\text{Co}_3\text{O}_4) - q(\text{TiO}_2)} \cdot 100\%,$$

$$\omega(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{\left(\frac{1850}{0,69} - 1346\right)}{4184 - 1346} \cdot 100\% = 46,1\%$$

При таком содержании оксида кобальта (II, III) в шихте выход сплава составляет около 50%. Однако увеличение в шихте количества  $\text{Co}_3\text{O}_4$  почти не повышает выход. Объясняется это тем, что он частично разлагается с выделением кислорода и разложение усиливается с повышением содержания данного оксида в шихте.

При использовании оксида кобальта (II) следует брать этого оксида 55—60%. Реакция с использованием оксида кобальта (II) протекает более спокойно. Смесь оксидов берут в количестве 50—100 г. Алюминия берут по расчету в соответствии с уравнениями реакций.

**Сплавы кобальта с ванадием.** Смесь оксида кобальта (II, III) с оксидом ванадия (V) восстанавливается при любом их соотношении. Поэтому алюмотермическим путем можно получить сплавы любого состава. Смеси, включающие оксид кобальта (II, III), восстанавливаются очень бурно, происходит некоторое разбрасывание реакционной смеси. Поэтому лучше в качестве исходного вещества брать оксид кобальта (II).

**Сплавы кобальта с молибденом.** Смесь оксидов кобальта с оксидом молибдена (VI) восстанавливается алюминием при любом соотношении оксидов, следовательно, можно получить сплавы любого состава. Лучше для реакции использовать оксид кобальта (II), так как шихта с оксидом кобальта (II, III) восстанавливается очень бурно и происходит разбрасывание реакционной массы.

**Сплавы кобальта с хромом.** Минимальное количество оксида кобальта (II, III) в смеси с оксидом хрома (III) при алюмотермическом получении сплава должно составлять около 45—50%, а оксида кобальта (II) — около 60%. Шихту составляют из 50—100 г оксидов. Алюминий берут соответственно расчету.

**Сплав кобальта с марганцем.** Смесь оксидов кобальта с оксидом марганца (II, III) восстанавливается алюминием при любом соотношении оксидов. Следовательно, этим методом можно получить сплавы любого состава. Реакция протекает бурно.

**Химическое кобальтирование.** Для химического кобальтирования меди, латуни и стали рекомендуется электролит состава 40—45 г/л сульфата кобальта (II), 100 г/л нитрата натрия, 25 г/л хлорида аммония и 454 г/л гипофосфита натрия или 50 г/л гипофосфита калия, pH раствора 9,2—10 (см. гл. II, § 2 и гл. IX, § 3).

### Оксиды кобальта

**Оксид кобальта (II)  $\text{CoO}$ .** Нитрат кобальта (II) нагревают в фарфоровой чашке (*тяга!*). Вначале соль плавится (растворяется в кристаллизационной воде), затем при повышении температуры переходит в твердую массу — смесь оксидов. Ее растирают в порошок и прокаливают в течение 2—3 ч в тигле при температуре не ниже 930—950 °С. При более сильном нагревании реакция разложения ускоряется. Полученный продукт следует охлаждать по возможности быстро, чтобы предотвратить присоединение кислорода. Верхний слой оксидов отбрасывают. Продукт серо-зеленого цвета с различными оттенками.

**Оксид кобальта (II, III)  $\text{Co}_3\text{O}_4$**  получается в виде черного порошка прокаливанием нитрата кобальта (II) в пределах температур от 300 до 700 °С. По-видимому, оптимальная температура образования  $\text{Co}_3\text{O}_4$  около 600 °С. Выше этой температуры оксид кобальта (II, III) начинает разлагаться с образованием оксида кобальта (II). Исходным веществом может также служить карбонат кобальта или оксалат, прокаливаемые на воздухе при 600 °С.

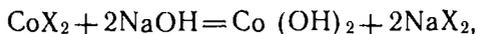
**Оксид кобальта (III)  $\text{Co}_2\text{O}_3$**  получают кипячением гидроксида кобальта (II) с окислителями, например с хлорной водой, с последующей дегидратацией осадка при 250 °С. Однако продукт может содержать примесь низших оксидов. Оксид кобальта (III) черного цвета, на воздухе устойчив.

### Пероксид кобальта

К раствору 1,2—1,3 г хлорида кобальта (II) в 20 мл 96%-ного раствора этанола прибавляют 10 мл 30%-ного раствора пероксида водорода. Растворы предварительно охлаждают сухим льдом приблизительно до —30 °С. К смеси при энергичном перемешивании небольшими порциями прибавляют 5—6 мл 15%-ного раствора гидроксида натрия. Затем температуру смеси постепенно повышают до выпадения из раствора осадка грязно-зеленого цвета. Осадок отфильтровывают и промывают этанолом или ацетоном, охлаждают льдом. При комнатной температуре пероксид  $\text{CoO}_2$  постепенно разлагается с выделением кислорода. При нагревании разложение ускоряется.

### Гидроксид кобальта (II)

Гидроксид кобальта (II), получаемый в соответствии с уравнением реакции



имеет две модификации.

**Розовая модификация.** К раствору 4 г гидроксида калия в 50 мл воды прибавляют по каплям при сильном встряхивании 100 мл раствора, содержащего 4 г нитрата кобальта. Растворы нужно охладить до 0 °С. После того как первоначально образующийся синий осадок изменит свой цвет на розовый, его промывают декантацией до удаления нитрат-ионов (проба с дифениламином).

Полученный осадок быстро отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Подобным же образом можно приготовить продукт, осаждавая гидроксид кобальта (II) из раствора сульфата кобальта (II) раствором гидроксида натрия.

Все растворы должны готовиться на воде, насыщенной оксидом углерода (IV). Полученная модификация представляет собой мелкокристаллический розово-красный порошок, устойчивый в сухом виде на воздухе. Наличие синих оттенков в продукте указывает на его частичное окисление.

**Синяя модификация.** К 100 мл раствора, содержащего 2,91 г нитрата или 2,38 г хлорида кобальта (II) и 1 г глюкозы, прибавляют небольшими порциями разбавленный раствор гидроксида натрия. Осадок в отсутствие воздуха промывают сначала смесью этанола и воды, затем смесью ацетона и воды, а затем чистым ацетоном и сушат в вакуум-эксикаторе. Полученная модификация гидроксида представляет собой порошок синего цвета, весьма чувствительный во влажном состоянии к действию кислорода воздуха.

### Гидроксид кобальта (III)

Раствор, полученный растворением 5—6 г гидроксида калия (не содержащего карбоната) в 30 мл воды, приливают к 130 мл раствора, содержащего 9 г нитрата кобальта (II) и 1,2 мл брома. Полученную смесь взбалтывают и осадок промывают 3—4 раза декантацией, беря каждый раз для промывания по 100—200 мл воды. Затем осадок быстро отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе или на воронке для высушивания в токе водорода или азота.

Для получения продукта, совершенно не содержащего карбоната, работу следует проводить в отсутствие воздуха. Гидроксид кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  — черный порошок, в сухом виде на воздухе относительно устойчив.

### Хлорид кобальта (II) (безводная соль, кристаллогидраты)

Безводная соль в виде светло-голубого порошка легко получается при хлорировании порошкообразного кобальта в простой стеклянной трубке, где его и следует запаять ввиду гигроскопичности (рис. 2). Для хлорирования с одновременной

возгонкой следует применить установку, изображенную на рисунке 11, так как это вещество начинает возгоняться при 700—750 °С.

Для получения кристаллогидратов растворяют карбонат кобальта (II) в хлороводородной кислоте (1 : 1).

Затем для отделения возможной примеси железа раствор насыщают хлором и вносят в него некоторое количество гидроксида кобальта (II). После фильтрования раствора на фильтре остается гидроксид железа (III). Железо можно отделить и карбонатом кобальта (II), прибавив его в небольшом избытке к раствору соли.

Обработанный таким образом раствор отфильтровывают от примесей и повышают концентрацию его так, чтобы плотность раствора стала равной 1,4 г/см<sup>3</sup>. При охлаждении из раствора выпадают красные кристаллы гексагидрата хлорида кобальта (II). Если кристаллы не выпадают, раствор нужно еще несколько упарить. При получении небольших количеств соли измерение плотности раствора затруднительно. В этом случае раствор упаривают при температуре не выше 50 °С до появления кристаллов хлорида кобальта.

Отфильтровав кристаллы гексагидрата, их тщательно отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат непродолжительное время на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не выше 30—35 °С, так как соль может выветриться. Кривая давления пара хлоридов кобальта (II) показывает существование гекса-, ди- и моногидрата.

Моногидрат получают в кристаллическом состоянии при нагревании до кипения гексагидрата или других кристаллогидратов хлорида кобальта (II) с 90—95%-ным раствором этанола. После удаления основной массы воды и спирта к раствору с выпавшими кристаллами нужно прилить еще некоторое количество спирта, а затем уже выпарить досуха. Моногидрат в аморфном состоянии получается также при высушивании и других кристаллогидратов при 100 °С (по некоторым другим данным — при 90 °С). Дигидрат получается из гексагидрата высушиванием последнего при 55—60 °С. Гексагидрат в сухом воздухе выветривается, а во влажном расплывается. Моно- и дигидрат также гигроскопичны. Все кристаллогидраты хлорида кобальта (II) следует хранить в плотно закрытых склянках.

### **Нитрат кобальта (II) (кристаллогидраты)**

Карбонат кобальта (II)  $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют до насыщения в 30—40%-ном растворе азотной кислоты. Раствор нагревают и отфильтровывают от избытка карбоната, фильтрат немного подкисляют азотной кислотой и упаривают при 45—50 °С до появления первых кристаллов. Их отфильтровывают и сушат сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем непродолжительное время в термостате при 30 °С. Гексагидрат кристаллизуется при температуре в пределах от -21 до +55 °С. Выше 55,5 °С он плавится в своей кристаллизационной воде, и из раство-

ра выделяется тригидрат. Гексагидрат нитрата кобальта (II) точно теоретического состава в сухом виде получить очень трудно. Однако его можно приготовить, если слегка увлажненный гексагидрат выдержать до постоянной массы в эксикаторе над частично обезвоженным гидратом нитрата кобальта (II). Тригидрат можно также получить высушиванием гексагидрата над концентрированной серной кислотой в течение трех месяцев. При высушивании гексагидрата на воздухе при 70—74 °С получается дигидрат. Все кристаллогидраты нитрата кобальта (II) красного цвета, гигроскопичны и во влажном воздухе постепенно распадаются.

Очистить соли кобальта от солей никеля перекристаллизацией нельзя, так как эти соли изоморфны и обладают хорошей растворимостью. Для полной очистки солей кобальта от никеля их переводят в нерастворимый хлорпентаминкобальтхлорид, прокаливают при 500—600 °С на воздухе для получения оксида кобальта (II) и затем из него получают нитрат кобальта (II) растворением в азотной кислоте.

### **Сульфат кобальта (II) (кристаллогидраты)**

Карбонат кобальта (II)  $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют до насыщения в разбавленной серной кислоте (1 : 5). Раствор нагревают и отфильтровывают от нерастворившегося карбоната. Фильтрат немного подкисляют серной кислотой, выпаривают при 40 °С и охлаждают. Выпавшие кристаллы гептагидрата отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и высушивают между листами фильтровальной бумаги или на воздухе. В сухом воздухе гептагидрат переходит в гексагидрат. При высушивании гекса- и гептагидратов над серной кислотой образуется тетрагидрат. Для получения дигидрата гепта- или гексагидрат заливают абсолютным этанолом и выпаривают досуха. Эту операцию повторяют три раза. При температуре 250 °С образуется безводная соль.

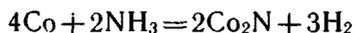
Сульфаты кобальта (II) — розового цвета, хранить их следует в закрытых склянках.

### **Нитриды кобальта**

Нитриды кобальта лучше всего получать азотированием пиррофорного кобальта, который отличается большой активностью. В связи с этим удобно проводить реакцию получения металла и реакцию азотирования последовательно в одном приборе, например в трехколенной трубке (рис. 2).

Фарфоровую лодочку с небольшим количеством оксида кобальта (II) помещают в трубку для восстановления и пропускают водород в течение 2—4 ч при 350 °С. Затем, не вынимая полученного металла из трубки, нагревают его при 380 °С в токе аммиака (пропуская его в течение 3—4 ч со скоростью 2—3 пузырька в 1 с). Ввиду того что азот поглощается медленно, для ускорения процесса продукт после охлаждения в токе аммиака вынимают из трубки, растирают в агатовой ступке и еще раз

обрабатывают аммиаком при 380 °С:



Нитрид кобальта  $\text{Co}_2\text{N}$  — серовато-черного цвета, хранить его следует в запаянной ампуле. При термическом разложении этого нитрида можно получить другой нитрид состава  $\text{Co}_3\text{N}$ . По имеющимся данным, состав продуктов несколько отклоняется от точно теоретического.

### Хлорид гексамминкобальта (III)

Хлорид гексамминкобальта (III) получают при нагревании хлорида хлоропентамминкобальта (III) с аммиаком под давлением:



В толстостенную склянку помещают 10 г хлорида хлоропентамминкобальта (III), 8 г хлорида аммония и 100 мл 20%-ного водного раствора аммиака и плотно закрывают ее резиновой пробкой. Чтобы пробку не вышибло из склянки давлением аммиака, ее закрепляют проволокой, обертывают полотенцем и перевязывают шнуром.

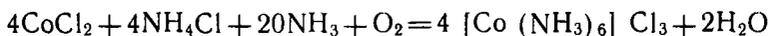
Склянку со смесью исходных веществ нагревают на кипящей водяной бане в течение 4—5 ч. Каждые 1—2 ч склянку осторожно вынимают из водяной бани, дают остыть и только тогда сильно взбалтывают и снова помещают в водяную баню. Затем, когда склянка остынет, ее осторожно открывают, перемешивают содержимое стальной или никелевой проволокой, чтобы снять со стенок кристаллы, и все переносят в колбу объемом 500 мл, смывая кристаллы той же жидкостью и небольшим количеством воды. Затем раствор нагревают, через жидкость пропускают ток воздуха до исчезновения запаха аммиака или оставляют в фарфоровой чашке на сушку под тягой.

Полученный раствор содержит некоторое количество хлорида аквапентамминкобальта (III), который нужно перевести в нерастворимый хлорид хлоропентамминкобальта (III). Для этого раствор разбавляют водой до 300—400 мл, добавляют к нему 50—70 мл концентрированной хлороводородной кислоты и нагревают в течение 1 ч на водяной бане и после охлаждения осадок пентамина, если он выпал, отфильтровывают.

К фильтрату добавляют 250 мл концентрированной хлороводородной кислоты и быстро охлаждают под струей воды. Выпавший осадок гексаммина отсасывают, промывают 10—15%-ным раствором хлороводородной кислоты и высушивают в эксикаторе над гидроксидом калия или в сушильном шкафу при 50—60 °С. Полученный гексаммин может содержать некоторое количество хлорпентамина. Для дальнейшей очистки от примеси хлорпентамина полученный гексаммин можно перекристаллизо-

вывать. Для этого продукт растворяют в воде (на 1 г соли нужно около 20 мл воды), фильтруют и приливают к фильтрату небольшими порциями при взбалтывании половинное по объему количество хлороводородной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ). Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают этанолом до удаления хлороводородной кислоты и высушивают на воздухе.

По другому способу 24 г гексагидрата хлорида кобальта (II) и 16 г хлорида аммония растворяют при небольшом нагревании в 40—50 мл воды и к раствору добавляют 3—4 г растертого в порошок активированного угля и 50 мл концентрированного раствора аммиака. Затем через смесь пропускают слабый ток воздуха в течение 1—2 ч до появления желто-бурой окраски:



Для окисления кобальта можно применить 3%-ный раствор пероксида водорода, прилив его отдельными порциями в смесь из расчета: на 2 моль хлорида кобальта (II) берут 1 моль пероксида водорода. Выпавший осадок отфильтровывают вместе с углем, переносят в чашку, добавляют 50—70 мл воды и кипятят до удаления основной массы аммиака. Затем к смеси приливают 10—15 мл хлороводородной кислоты, все нагревают и горячий раствор отфильтровывают от угля. К фильтрату добавляют 400 мл хлороводородной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) и охлаждают до 0 °С. Осадок отфильтровывают, промывая сначала небольшими порциями разбавленного, а затем 96%-ного раствора этанола и высушивают при 60—70 °С.

### Нитрат гексамминкобальта (III)

Нитрат гексамминкобальта (III) можно получить, действуя на раствор хлорида гексамминкобальта (III) разбавленной азотной кислотой. По другому методу 14,6 г гексагидрата нитрата кобальта (II) растворяют при нагревании в 20 мл воды, добавляют к раствору 16 г нитрата аммония, 1—2 г растертого активированного животного угля и 36 мл концентрированного водного аммиака. Для окисления через полученную смесь пропускают воздух в течение 1—2 ч.

Для окисления кобальта к раствору можно прилить соответствующее количество 3%-ного раствора пероксида водорода (на 1 моль  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,5 моль  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Раствор кипятят до удаления основной массы аммиака.

После этого к раствору приливают 100 мл воды, подкисленной азотной кислотой (среда все время должна быть слабо-кислой), и нагревают на водяной бане. Затем раствор отфильтровывают от угля, приливают к фильтрату 20 мл концентрированной азотной кислоты и дают ему остыть. При этом выпадает кристаллический осадок оранжевого цвета. Его промывают на фильтре водой и этанолом и высушивают при 60—70 °С.

### Хлорид триэтилендиаминкобальта (III)

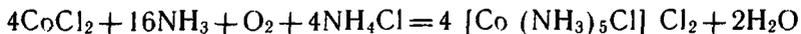
Растворяют при нагревании в 8 мас. ч. воды 1 мас. ч. хлорида хлоропентамминкобальта (III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  и добавляют 1,5 мас. ч. этилендиамина. Затем смесь немного выпаривают на водяной бане. Через 2—3 ч к темно-оранжевому охлажденному раствору прибавляют при взбалтывании отдельными порциями этанол до выделения кристаллического осадка. Осадок отсасывают и промывают спиртом. Хлорид триэтилендиаминкобальта (III) — темно-красный кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде.

### Хлорид гексамминкобальта (II)

Отвешенное количество гексагидрата хлорида кобальта (II) растворяют в таком же количестве воды, раствор кипятят до удаления кислорода воздуха и прибавляют при взбалтывании концентрированный раствор аммиака. Вначале выпадает осадок гидроксида, который должен раствориться в избытке аммиака. Раствор быстро отфильтровывают от возможного осадка. К горячему раствору прибавляют этанол до появления помутнения и смесь охлаждают. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают спиртовым раствором аммиака. Осадок высушивают в вакууме над твердым гидроксидом калия. Выход соли составляет около половины от взятого количества хлорида кобальта (II).  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  — красный или розовый кристаллический порошок, в сухом состоянии устойчив, в присутствии влаги постепенно окисляется с переходом кобальта в трехвалентное состояние.

### Хлорид хлоропентамминкобальта (III) (пурпуресоль)

Растворяют 10 г карбоната кобальта (III) в возможно малом количестве хлороводородной кислоты (1 : 2), раствор фильтруют, а к фильтрату добавляют 20 мл концентрированного водного аммиака и раствор 25 г хлорида аммония в 120 мл воды. Вместо карбоната кобальта (II) можно брать 20 г насыщенного раствора гексагидрата хлорида кобальта (II). Через смесь пропускают в течение 2 ч сильный ток воздуха для окисления кобальта или добавляют соответствующее количество пероксида водорода:



Наряду с этим образуются и другие аммиакаты кобальта. Для их разрушения к смеси прибавляют 50 г хлорида аммония и раствор выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до выпадения заметного осадка. Затем к раствору добавляют небольшими порциями при непрерывном помешивании 100 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Раствор нагревают в течение 0,5—1 ч на водяной бане и охлаждают. Выделившийся при этом осадок хлорида хлоропентамминкобальта (III) отсасывают и промывают разбавленной хлороводородной кислотой (1 : 1) и этанолом.

Для очистки соль растворяют при взбалтывании в 100—150 мл

10%-ного раствора аммиака, раствор фильтруют и фильтрат после прибавления 200 мл концентрированной хлороводородной кислоты нагревают до кипения. После охлаждения отсасывают выделившийся осадок, промывают его разбавленной хлороводородной кислотой и спиртом, затем высушивают на воздухе. Продукт представляет собой красные кристаллы, плохо растворимые в воде.

### Хлорид нитропентамминкобальта (III)

Растворяют 10 г хлорида хлоропентамминкобальта (III) в смеси 100 мл воды и 10 мл концентрированного раствора аммиака. Реакцию проводят при взбалтывании раствора и нагревании. Раствор фильтруют, подкисляют разбавленной хлороводородной кислотой (использовать индикаторную бумажку) и добавляют 25 г нитрата натрия. Колбу нагревают до перехода образовавшегося красного осадка в раствор. Затем к раствору добавляют 120 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают хлороводородной кислотой, затем этанолом и высушивают при 60—70 °С.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \text{Cl}_2$  представляет собой кристаллический порошок буро-желтого цвета.

### Хлорид нитропентамминкобальта (III)

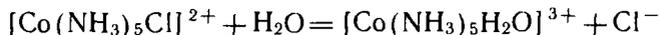
Растворяют 10 г хлорида хлоропентамминкобальта (III) при взбалтывании и нагревании на водяной бане в смеси 150 мл воды и 10 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор фильтруют и фильтрат нейтрализуют хлороводородной кислотой (использовать индикаторную бумажку). К раствору добавляют 25 г нитрата натрия, а затем 20 мл хлороводородной кислоты (1:1). Реакционную смесь оставляют на несколько часов, а затем осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и этанолом.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] \text{Cl}_2$  представляет собой кристаллический порошок красно-коричневого цвета, при хранении через несколько недель переходит в ксантохлорид (см. выше).

### Оксалат аквапентамминкобальта (III)

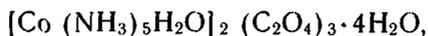
В коническую колбу помещают 100 г тонко размельченного хлорида хлоропентамминкобальта (III) и растворяют при перемешивании и нагревании в 75 мл воды, добавив при этом 30 мл 10%-ного водного раствора аммиака.

Хлоропентаммин в слабощелочных растворах превращается в аквапентаммин:



Раствор кипятят до удаления основной части аммиака, отфильтровывают от возможного осадка гидроксидов и нейтрализуют раствором щавелевой кислоты. Для этого используют горячий, насыщенный раствор кислоты, так как она в холодной воде плохо растворима. Раствор щавелевой кислоты прибавляют

небольшими порциями при взбалтывании до выпадения значительного кристаллического осадка. При этом из раствора выпадает осадок оксалата аквапентаминкобальта (III)



образующегося в результате обменной реакции. Полученному раствору дают постоять, затем фильтруют и осадок отмывают сначала холодной водой от ионов хлора, затем этанолом.

Для очистки 10 г соли растворяют на холоде в 75 мл 2%-ного водного раствора аммиака, раствор отфильтровывают и нейтрализуют щавелевой кислотой. Выпавший осадок промывают водой, спиртом и высушивают на воздухе.

### Хлорид аквапентаминкобальта (III)

Растворяют при нагревании 10 г оксалата аквапентаминкобальта (III) в 30 мл воды и 50 мл хлороводородной кислоты,  $c(\text{HCl}) = 1$  моль/л. Затем раствор охлаждают льдом и для осаждения хлорида аквапентаминкобальта (III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$  приливают к раствору 100 мл концентрированной хлороводородной кислоты; осадок отсасывают, промывают разбавленной хлороводородной кислотой, затем этанолом и высушивают на воздухе.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$  кирпично-красного цвета, растворим в воде.

### Нитрат аквапентаминкобальта (III)

Нитрат аквапентаминкобальта (III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  получают так же, как и хлорид аквапентаминкобальта (III) (см. выше). Для этого 10 г оксалата кобальта (III) растворяют в 30 мл воды и 50 мл хлороводородной кислоты,  $c(\text{HCl}) = 1$  моль/л, затем приливают на холоде 100 мл концентрированной азотной кислоты. Выпавшую из такой смеси соль отсасывают, промывают 33%-ным раствором азотной кислоты, этанолом и высушивают на воздухе.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  кирпично-красного цвета, растворим в воде.

### Нитрат нитропентаминкобальта (III)

Растворяют при нагревании на водяной бане 5 г нитрата аквапентаминкобальта (III) в 75 мл 4%-ного водного раствора аммиака. Затем к раствору постепенно добавляют 80—100 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор нагревают в течение 1 ч на водяной бане, выпавшие кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре и промывают сначала разбавленной азотной кислотой, а затем спиртом.

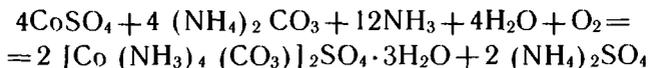


кристаллическое вещество красного цвета, в воде растворим. В среде, содержащей азотной кислоты больше 48%, образуется кислая соль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ .

### Сульфат карбонатотетрамминкобальта (III)

Растворяют 10 г безводного карбоната кобальта (II) в разбавленной серной кислоте (1 : 5). Для этого кислоту приливают небольшими порциями при перемешивании стеклянной палочкой к карбонату до прекращения выделения оксида углерода (IV) (раствор I). Можно исходить и непосредственно из концентрированного раствора сульфата кобальта (II), приготовленного из 45 г его гептагидрата.

В 250 мл воды растворяют 50 г карбоната аммония и 120 г концентрированного водного аммиака (раствор II). Растворы I и II сливают и через смесь пропускают в течение 2 ч сильный ток воздуха для окисления кобальта. Для этой же цели можно воспользоваться пероксидом водорода (прибавить по расчету):

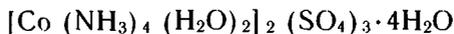


При этом фиолетовый цвет раствора меняется на красный. Затем раствор упаривают в фарфоровой чашке до объема 150 мл, прибавляя время от времени небольшими порциями твердый карбонат аммония. Горячий раствор в случае надобности отфильтровывают от возможного осадка гидроксидов кобальта и от выпавших в осадок примесей и еще упаривают до объема 100 мл. Выпавшие при охлаждении раствора кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством этанола с водой (1 : 1), затем чистым спиртом и высушивают.

Из маточного раствора после выпаривания его с добавлением карбоната аммония можно выделить дополнительную порцию кристаллов сульфата карбонатотетрамминкобальта (III). Продукт представляет собой блестящие темно-красные кристаллы.

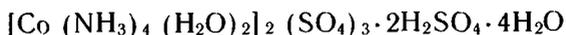
### Сульфат диакватетрамминкобальта (III)

Растворяют 5 г тонкоизмельченного сульфата карбонатотетрамминкобальта (III) в 100 мл холодной воды, в которую предварительно добавляют 10 мл разбавленной серной кислоты. Полученный раствор после окончания выделения оксида углерода (IV) фильтруют и к фильтрату прибавляют 50—60 мл этанола для осаждения сульфата диакватетрамминкобальта (III)



Выпавшие карминово-красные кристаллы отмывают на фильтре от кислоты 50%-ным раствором этанола и высушивают на воздухе. При высушивании над серной кислотой в эксикаторе соль постепенно теряет свою кристаллизационную воду.

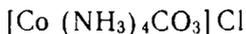
Тетрагидрат сульфата диакватетрамминкобальта (III) выделяется из раствора, содержащего не более 35% серной кислоты; при большей концентрации кислоты (до 80%) выделяется кислая соль



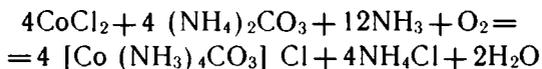
Если раствор содержит более 80% кислоты, образуются кислые соли еще более сложного состава.

### Хлорид карбонатотетрамминкобальта (III)

Хлорид карбонатотетрамминкобальта (III)



готовят так же, как и сульфат карбонатотетрамминкобальта (III) (см. выше), и с теми же количествами исходных веществ, но для растворения карбоната кобальта вместо серной кислоты применяют хлороводородную. Раствор после окисления его воздухом или пероксидом водорода



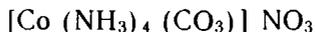
концентрируют нагреванием до 120 мл, добавляя к нему время от времени небольшие количества твердого карбоната аммония, фильтруют, разбавляют водой до 250 мл и прибавляют 2—3 объема этанола. При этом осаждаются карминово-красные кристаллы. Их отфильтровывают и промывают спиртом. Для очистки продукт растворяют в воде и осаждают спиртом.

### Хлорид диакватетрамминкобальта (III)

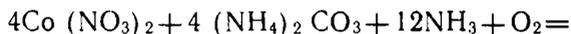
В 25 мл холодной воды растворяют 5 г хлорида карбонатотетрамминкобальта (III), приливают к раствору около 10 мл разбавленной хлороводородной кислоты до прекращения выделения оксида углерода (IV), а затем на холоде 100 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Раствор оставляют на несколько дней. При этом выпадает карминово-красный кристаллический осадок. Превращение карбоната в хлорид диакватетрамминкобальта (III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$  при действии хлороводородной кислотой протекает очень медленно. Даже с концентрированной хлороводородной кислотой эта реакция идет в течение нескольких дней. Осадок промывают декантацией (концентрированной хлороводородной кислотой), отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают на воздухе.

### Нитрат карбонатотетрамминкобальта (III)

Нитрат карбонатотетрамминкобальта (III)



готовят так же, как и сульфат карбонатотетрамминкобальта (III) (см. выше), и с теми же количествами исходных веществ, но только для растворения карбоната применяют разбавленную азотную кислоту. Вместо карбоната кобальта (II) можно брать в качестве исходного вещества соответствующее количество нитрата кобальта (II):





Из маточного раствора можно выделить дополнительное количество продукта. Для этого раствор кипятят в фарфоровой чашке, добавляя время от времени твердый карбонат аммония, а затем охлаждают. Выделившийся в осадок продукт содержит некоторое количество нитрата нитропентаминкобальта (III).

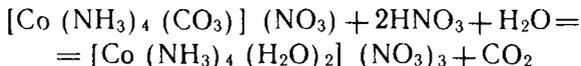
Для очистки соль растворяют в 15-кратном по объему количестве воды, отфильтровывают от пентамина и осаждают 95%-ным этанолом (2—3 объема на 1 объем раствора). Выпавшие карминово-красные кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом и непродолжительное время сушат на воздухе.

### Нитрат диакватетрамминкобальта (III)

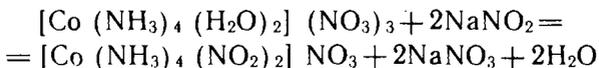
Нитрат карбонатотетрамминкобальта (III) растворяют в разбавленной азотной кислоте (1 : 10), раствор помещают в охлаждающую смесь и приливают к нему (для осаждения нитрата диакватетрамминкобальта (III)) смесь из 2 объемов этанола, 1 объема эфира и 1 объема концентрированной азотной кислоты. Продукт  $[\text{Co} (\text{NH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] (\text{NO}_3)_3$  выпадает в виде красного кристаллического осадка.

### Нитрат динитротетрамминкобальта (III)

В 100 мл разбавленной ( $\rho = 1,035 \text{ г/см}^3$ ) азотной кислоты растворяют на холоде 10 г нитрата карбонатотетрамминкобальта (III). При этом образуется красный раствор нитрата диакватетрамминкобальта (III):



К полученному раствору прибавляют небольшими порциями 20 г кристаллического нитрита натрия и нагревают смесь на кипящей водяной бане до появления буровато-желтой окраски, что указывает на замещение молекул воды во внутренней сфере нитритными группами:



К полученному раствору прибавляют небольшими порциями при взбалтывании 130 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 3 — 1 : 4). При этом постепенно осаждаются желтоватые кристаллы. Смесь оставляют на 1 ч, после чего фильтруют. Осадок на фильтре промывают небольшим количеством разбавленной азотной кислоты, а затем этанолом до нейтральной реакции.

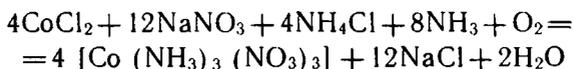
Продукт получается достаточно чистым. Для дальнейшей очистки его можно еще перекристаллизовать из горячей воды, немного подкисленной уксусной кислотой (несколько капель).

Нитрат динитротетраамминкобальта (III) — желто-коричневое кристаллическое вещество. На воздухе соль устойчива.

Изомерное соединение, так называемая кроцео-соль, получается более сложным путем. Это лимонно-желтое кристаллическое вещество, на воздухе значительно менее устойчиво, чем флаво-соль.

### Тринитратотриамминкобальт (III)

Готовят отдельно два раствора: 9 г хлорида кобальта (II) в 25 мл воды (раствор I), 10 г хлорида аммония и 14 г нитрата натрия в 75 мл воды (раствор II). Эти растворы смешивают на холоде и к смеси приливают 50 мл 20%-ного водного раствора аммиака. Затем через смесь просасывают в течение 2 ч сильный ток воздуха:



Темно-коричневый раствор разливают в фарфоровые чашки и оставляют на несколько дней в эксикаторе или под тягой до испарения половины жидкости. Выпавшие желто-бурые кристаллы отсасывают, промывают холодной водой до полного удаления хлоридов и высушивают на воздухе.

### Карбонат гексаэтаноламинкобальта (III)

Порошкообразный кобальт заливают в стеклянной или фарфоровой чашке этаноламином, наполовину разбавленным водой. Через две-три недели в чашке образуется темно-красный раствор. Его отфильтровывают от нерастворившегося кобальта и к фильтрату добавляют пропанол до выпадения осадка соли. Осадок отфильтровывают, промывают пропанолом, эфиром и высушивают при 50—60 °С. Соль можно перекристаллизовать из метанола. Для этого ее растворяют в метаноле и раствор оставляют открытым для испарения спирта.

Карбонат гексаэтаноламинкобальта (III)



получается в виде темно-красных кристаллов, на воздухе устойчив.

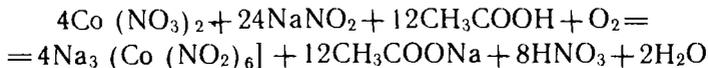
### Хлорид трис(этилендиамин)кобальта (III)

К 1 мас. ч. хлорида хлоропентаминкобальта (III)  $[\text{Co} (\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  приливают 8 мас. ч. воды, при нагревании добавляют 1,5 мас. ч. этилендиамина  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , смесь нагревают и несколько выпаривают на водяной бане. Через 2—3 ч к темно-оранжевому охлажденному раствору прибавляют этанол до выделения кристаллического осадка. Осадок отсасывают и промывают спиртом.

Хлорид трис(этилендиамин)кобальта (III)  $[\text{CoEn}_3] \text{Cl}_3$  — темно-красный кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде.

### Натрия гексанитрокобальтат (III)

Растворяют 150 г нитрита натрия в 150 мл воды. при нагревании, к остывшему до 40—50 °С раствору добавляют 50 г нитрата кобальта (III). Затем при непрерывном помешивании приливают небольшими порциями 50 мл 50%-ного раствора уксусной кислоты (*тяга!*) и через смесь пропускают в течение получаса сильный ток воздуха, чтобы окислить двухвалентный кобальт:



Если исходный нитрит натрия был загрязнен калиевой солью, то при окислении из раствора осаждается калия гексанитрокобальтат (III) желтого цвета. Отстоявшийся раствор сливают через фильтр, желтый осадок отбрасывают.

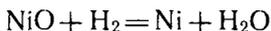
Затем к фильтрату прибавляют при непрерывном перемешивании 350 мл 96%-ного этанола (или кристаллизуют над хлоридом кальция). При этом выпадает желтый осадок натрия гексанитрокобальтата (III)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Его отсасывают, промывают 2—3 раза небольшими порциями спирта, затем эфиром и высушивают на воздухе.

Для дальнейшей очистки сырой продукт перекристаллизовывают. Для этого его растворяют в полуторном количестве воды и осаждают спиртом.

### § 3. НИКЕЛЬ

#### Никель

Для получения порошкообразного никеля берут какой-либо из оксидов никеля массой 2—3 г и восстанавливают его в токе водорода:



При 300—350 °С получается пирофорный никель, а при более высокой температуре, например при 450—500 °С, — мелкодисперсный устойчивый порошок. Реакцию проводят в трубчатой печи в стеклянной трубке для восстановления (рис. 1).

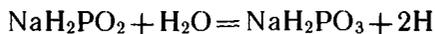
Для получения никеля алюминотермическим способом какой-либо из оксидов никеля прокаливают при 900—1000 °С, полученный оксид никеля (II) восстанавливают алюминием, который берут в соответствии с уравнением реакции (рис. 3).

Магнитный сплав первинвар 47 НК, содержащий 46,0—48,0% Ni, 22,5—23,5% Co, 29,5—30,5% Fe, получают сплавлением компонентов. Алюминотермическим методом его можно получить, взяв 59,8 мас. ч. NiO, 31,3 мас. ч.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 42,9 мас. ч.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и алюминия в соответствии с уравнением реакции. Реакцию проводят, как описано (рис. 3, 4).

## Получение никелевого покрытия на латуни, меди, стали

Металлическое изделие с чистой поверхностью помещают на 3—4 с в соляную кислоту (5—10%), после этого промывают водой и протирают пастой из гашеной извести с помощью зубной щетки. Затем изделие промывают дистиллированной водой и с помощью пинцета подвешивают в ванну для никелирования (стакан, пластмассовая ванна).

Для практического использования к раствору гипофосфита натрия (см. § 2, гл. II) добавляют концентрированную уксусную кислоту из расчета 8—9 г/л. Затем к раствору приливают соляную или серную кислоту для нейтрализации избыточного количества едкого натра, рН нужно довести до значения 5—5,5. После этого в раствор добавляют сульфат никеля (II) из расчета 20—30 г/л. Раствор нагревают до 80—85 °С и опускают в него изделия на 0,5—1 ч. Изделия вынимают, ополаскивают водой и высушивают на воздухе. При химическом никелировании происходит разложение гипофосфита с выделением атомарного водорода:



Водород восстанавливает никель до металла, а часть фосфористой кислоты — до фосфора, который с никелем дает соединение.

### Оксид никеля (II)

Нитрат или карбонат никеля (II) прокаливают в течение 0,5—1 ч при 900—1000 °С в закрытом платиновом или в крайнем случае в корундовом или фарфоровом тигле:



Нитрат никеля (II) предварительно нужно высушить и прокалить в фарфоровой чашке до удаления оксидов азота (*тяга!*). Верхний слой оксида никеля (II), если он темного цвета, отбрашивают, так как он может содержать повышенное количество кислорода.

Оксид никеля (II) — соединение переменного состава, количество кислорода может меняться и зависит от температуры его прокаливания. При разложении карбоната никеля (II) в глубоком вакууме температуру можно снизить до 350—400 °С и разложение вести в течение 1—1,5 ч. Оксид никеля (II) получается в виде порошка грязно-зеленого цвета, на воздухе устойчив.

### Гидроксид никеля (II)

К 15%-ному раствору нитрата никеля (II), нагретому до 40 °С, приливают при перемешивании 10%-ный раствор гидроксида калия, не содержащего карбоната. Все растворы готовят на свежeproкипяченной воде. Осадок отфильтровывают, промывают теплой водой и высушивают в вакуум-эксикаторе или в

сушильном шкафу при 50—60 °С в атмосфере азота или водорода. Гидроксид никеля (II) получается в виде мелкокристаллического порошка зеленого цвета, на воздухе устойчив. Гидроксид содержит адсорбционную воду, которая удаляется при 180—200 °С.

### **Хлорид никеля (II) (безводная соль)**

Металлический никель в виде порошка или стружки помещают в трубку для хлорирования и хлорируют при 800—850 °С (рис. 11). Хлорид никеля (II) при таких условиях остается в лодочке в виде светло-желтого порошка. Небольшие количества порошкообразного никеля можно хлорировать в стеклянной трубке (рис. 2). Безводный хлорид никеля (II) можно получить высушиванием кристаллогидрата в токе сухого хлора или хлороводорода. Работу проводят в фарфоровой, кварцевой или стеклянной трубке (рис. 2, 11).

Хлорид никеля (II) на воздухе притягивает влагу, и хранить его следует в хорошо закрытой склянке или в запаянной ампуле.

### **Карбонат никеля (II)**

К разбавленному теплomu раствору нитрата или хлорида никеля (II) приливают в избытке теплый раствор гидрокарбоната натрия:

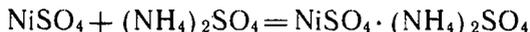


Выпавший светло-зеленый осадок  $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тщательно промывают водой, насыщенной оксидом углерода (IV), и высушивают при 40—50 °С.

Соль содержит некоторые примеси — хлорид-ионы, основные соли. На воздухе соль устойчива.

### **Никельаммонийсульфат**

Сливают теплые, насыщенные растворы сульфата никеля (II) и сульфата аммония, взятые в соотношении согласно уравнению реакции:



Растворы оставляют для кристаллизации в фарфоровой чашке на воздухе или в эксикаторе над серной кислотой.

Выпавший кристаллический осадок  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{SO}_4$  отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают на воздухе. Соль на воздухе устойчива.

### **Хлорид гексаамминникеля (II)**

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



Раствор профильтровывают и к фильтрату добавляют отдель-

ными порциями при взбалтывании концентрированный раствор аммиака, насыщенный хлоридом аммония. Через некоторое время сине-фиолетовый осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством концентрированного раствора аммиака. Соль сушат между листами фильтровальной бумаги.

### **Бис(диметилглиоксимат)никеля (II)**

2—3 г сульфата или хлорида никеля (II) растворяют в 50—60 мл воды, в случае надобности профильтровывают и к фильтрату прибавляют раствор аммиака до слабого запаха и спиртовый раствор диметилглиоксима до образования осадка розового цвета  $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{OH})_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_2]$ . Осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза водой и высушивают на воздухе.

### **Сульфат триэтаноламинникеля (II)**

5—6 г сульфата никеля (II) растворяют в минимальном количестве воды и к насыщенному раствору при перемешивании прибавляют по каплям моноэтаноламин. В осадок выпадают основные соли никеля, которые затем растворяются в избытке моноэтанолamina. Интенсивно синий раствор для кристаллизации помещают в эксикатор над хлоридом кальция. Из-за хорошей растворимости вещества вначале образуется вязкий раствор, из которого постепенно выкристаллизовывается соединение темно-синего цвета  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]\text{SO}_4$ . Его отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают на воздухе или в эксикаторе над хлоридом кальция.

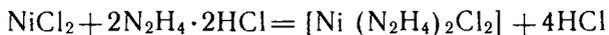
Для выделения вещества можно к раствору комплексного соединения прибавить отдельными порциями, по возможности примерно равными по объему, раствор пропанола. Темно-синий мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают. Соединение на воздухе устойчиво.

Из раствора комплексный ион никеля можно осадить с помощью иона  $\text{HgI}_4^{2-}$  и получить вещество состава  $[\text{NiEt}_3]\text{HgI}_4 \times \times \text{H}_2\text{O}$ . Для этого готовят разбавленный раствор из 2—3 г хлорида или сульфата никеля (II) и к нему приливают около 10 мл этаноламина. Затем к темно-синему раствору комплексной соли приливают при взбалтывании до образования осадка раствор  $\text{K}_2\text{HgI}_4$ , приготовленный растворением иодида ртути в растворе иодида калия. Осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе. Следует отметить, что  $[\text{NiEt}_3]\text{HgI}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  практически нерастворим и может служить как для открытия никеля, так и для полного удаления никеля из раствора с аналитическими целями. Вещество на воздухе устойчиво.

### **Никельдигидразин хлорид и другие комплексные соединения гидразина**

Приготавливают насыщенный раствор из 2—3 г хлорида никеля (II) и к раствору приливают насыщенный раствор хлорида гидразина, который берут в соответствии с уравнением

реакции:



Раствор помещают в эксикатор над хлоридом кальция до образования кристаллического осадка. Его отфильтровывают, промывают один раз небольшим количеством холодной воды и высушивают на воздухе. Вещество на воздухе устойчиво.

Аналогичным путем можно получить соответствующие сульфатные, бромидные, нитратные, ацетатные комплексы. Нитратные комплексы при нагревании разлагаются со взрывом.

Более простым методом получения указанных соединений является приливание при взбалтывании гидразингидрата к растворам соответствующих солей никеля. При этом вещества осаждаются в аморфном виде, но несколько загрязнены основными солями никеля.

### Бромид гексамминникеля (III)

5—6 г хлорида никеля растворяют в минимальном количестве воды и к раствору прибавляют при взбалтывании концентрированный раствор аммиака. Вначале осаждается гидроксид никеля (III), который затем растворяется в избытке аммиака. Раствор профильтровывают для удаления следов других гидроксидов и к фильтрату прибавляют примерно равный объем теплого насыщенного раствора бромид аммония. Бромид гексамминникеля (II)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  выпадает в осадок постепенно. Через час мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают этанолом, эфиром и высушивают на воздухе или в эксикаторе.

Бромид гексамминникеля (III) темно-синего цвета, на воздухе устойчив. При нагревании отщепляет аммиак и переходит в безводный бромид никеля (II).

### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

1. Все работы по неорганическому синтезу потенциально опасны для здоровья. Но при их точном выполнении, при полном понимании происходящих химических и физических процессов, отдельных операций и принятии необходимых мер предосторожности проведение работ не представляет какой-либо опасности. Необходимо также хорошо знать физические, химические свойства исходных, промежуточных и конечных веществ и их токсичность.

2. Перед выполнением конкретной работы необходимо составить краткий перечень мероприятий по технике безопасности (надеть резиновые перчатки, убрать некоторые реактивы с рабочего места или из-под тяги, проверить водород на чистоту, использовать предохранительные очки или защитную маску и т. д.), о чем в рабочем журнале сделать соответствующую запись.

3. Пренебрежение техникой безопасности, отступления от приведенных прописей синтеза, объясняемые какими-либо особыми причинами и обстоятельствами, недопустимы. Все отступления от методов синтеза должны согласовываться с преподавателем. Необоснованные упрощения или усложнения работ рассматриваются как недостаток квалификации, а в определенных случаях как профессиональная непригодность.

4. Работать следует только в халатах.

5. На рабочем месте должны находиться только те реактивы, которые необходимы для проведения данной работы. Необходимо помнить, что все вещества, попавшие в желудок или в легкие в виде паров, в определенных концентрациях вызывают отравление. Кислоты, особенно серная и азотная, а также щелочи, пероксид водорода, бром вызывают ожоги кожи.

6. Запрещается хранить и принимать пищу в лаборатории.

7. Запрещается в лаборатории работать одному.

8. В лаборатории должна быть аптечка, в которой должно находиться следующее: мазь от ожогов (продается в аптеках), борная кислота, перманганат калия, раствор иода, бинт, вата.

9. Студенты и лаборант должны знать приемы доврачебной помощи и уметь их применять.

10. В лаборатории должны находиться средства огнетушения: одеяла, песок, совок, огнетушитель.

11. В лаборатории можно хранить не более 1—2-дневного запаса легковоспламеняющихся веществ. Основной их запас должен храниться на складе, желательнее в металлических запирающихся ящиках.

12. Работы с хлором, бромом, концентрированной азотной кислотой и легковоспламеняющимися жидкостями следует проводить только под тягой. Не рекомендуется в работе использовать эфир (высушивание осадков промыванием эфиром и т. д.), так как его пары могут вспыхнуть на расстоянии нескольких метров от пламени горелки, включенной электроплитки или электропечи.

13. Под тягой или на рабочем столе не должны совместно храниться реактивы, при ошибочном использовании которых возможны несчастные случаи. Например, при получении хлора действием соляной кислоты на перманганат калия серная кислота должна быть убрана, так как при ошибочном использовании серной кислоты (вместо соляной) возможен взрыв.

14. При использовании водорода всегда следует проверять его на чистоту, используя общепринятую методику.

15. При проведении алюминотермических реакций, восстановлении оксидов водородом, приливании концентрированных кислот или щелочей работать без очков или маски категорически запрещается.

16. Некоторые вещества, поступающие в организм в небольших количествах, могут накапливаться в тканях и вызывать отравление. К ним относятся ртуть и свинец.

Разлитую ртуть нужно по возможности тщательно собрать, используя для этой цели кисточки из тонких медных проволок или пластины из оцинкованного железа, к которым ртуть прилипает. Для удаления мельчайших капелек ртути в трещинах пола или стола их заливают раствором хлорида железа (III) или перманганата калия, оставляя эти растворы до высыхания. Хранят ртуть в толстостенных склянках с пробками и поверх ртути наливают небольшой слой воды. Этот метод хранения совершенно безопасен, и пары ртути в помещение не попадают.

Использование для синтезов растворов солей ртути и свинца (переливание, фильтрование осадков и т. д.) не представляет опасности. Сухие соли указанных металлов, используемые в неорганическом синтезе, при комнатной температуре не испаряются.

Пролитые растворы солей ртути и свинца, а также рассыпанные соли необходимо тщательно убрать, а поверхность рабочего стола 2—3 раза протереть мокрой тряпкой.

17. При использовании реактивов (растворов, солей) необходимо всегда проверять их название, сверять с этикеткой, наклеенной на склянке.

# ВЫСУШИВАНИЕ ВЕЩЕСТВ

## Высушивание газов

При высушивании газов:

1. Необходимо учитывать их дальнейшее применение и в первую очередь вероятность взаимодействия паров воды и других газов с реагирующим веществом. Например, при получении нитридов действием азота или аммиака на металлы (рис. 19), обладающие большим сродством к кислороду (магний, кальций, титан и др.), даже следы паров воды (или кислорода) будут переводить эти металлы в оксиды. Поэтому газы нужно тщательно осушить, например, оксидом фосфора (V).

Если водород или аммиак используют для получения металлов и оксиды металлов сравнительно непрочные (например, оксиды меди, свинца, железа, кобальта, никеля, сурьмы, висмута), то указанные газы можно и не осушать.

2. Следует знать природу примесей, имеющих в осушителе. Приведем некоторые примеры.

Высушивание хлора хлоридом кальция вполне возможно. Однако если хлорид кальция содержит в виде примесей следы бромидов или иодида кальция (что иногда наблюдается), то хлор будет загрязняться следами брома или иода, что необходимо учитывать при получении особо чистых веществ.

Нельзя сушить хлоридом кальция аммиак, так как хлорид дает с аммиаком комплексные соединения — аммиакаты.

В таблице 8 приведены данные об остаточной влажности в газах, которые пропускали через соответствующие осушители.

Т а б л и ц а 8. Характеристика осушителей

Осушитель	Остаточная влажность газа, мг/л	Осушитель	Остаточная влажность газа, мг/л
$\text{CaCl}_2$	0,34	$\text{Mg}(\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,002
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (95%)	0,03	KOH	0,0018 · 0,002
CaO	0,03	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$5 \cdot 10^{-4}$
NaOH	0,15	Силикагель	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,14	BaO	$8 \cdot 10^{-5}$
MgO	0,008	$\text{P}_2\text{O}_5$	$10^{-5}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%)	0,0027—0,003	Ловушка с жидким воздухом	$16 \cdot 10^{-23}$

Применяются осушители в различных колонках и промывных склянках. Перед заполнением колонок порошкообразные осушители (оксид фосфора (V), оксид магния и т. д.) перемешиваются с битым фарфором, стеклом или со специально нарезанными стеклянными трубками длиной 1—2 см. В этом случае газы проходят через колонки свободно. Жидкие осушители помещают в промывные склянки. Одновременно они служат счетчиком пузырьков, т. е. позволяют судить о скорости прохождения газов.

При использовании жидких осушителей необходимо учесть, что время контакта газа с осушителем небольшое, поэтому осушка газа менее эффективна и остаточная влажность всегда выше, чем это указано в таблице 8. При прохождении газа через промывные склянки он всегда загрязняется мельчайшими брызгами раствора, которые в дальнейшем не улавливаются в колонках и частично проходят даже через плотные фильтры. Для удаления, например, брызг щелочи рекомендуется пропускать газ через фарфоровую или кварцевую трубку, наполненную битым фарфором или кварцем и нагретую до 1000—1200 °С. Но жидкие осушители весьма эффективны при использовании их в колонках, которые заполнены насадкой (битое стекло, обрезки трубок, стеклянные шарики и т. д.), смоченной осушителем. Благодаря большой реактивной поверхности через колонки можно пропускать газы со значительной скоростью.

Рекомендуется применять U-образные колонки, чтобы жидкие осушители не попадали в газоподводящие трубки.

В лабораторных условиях применяют осушительные системы, состоящие из счетчика пузырьков и 2—3 осушительных колонок, изготовленных из стеклянных трубок и укрепленных на одном штативе (рис. 61). Первая осушительная колонка заполняется наиболее слабым осушителем — хлоридом кальция, а последняя — наиболее активным, например оксидом фосфора (V).

Для осушки и очистки электролитического водорода, который всегда содержит следы кислорода, перед осушительными колонками подключают трубку с платинированным кварцем или асбестом, нагреваемую до 200—250 °С. Кварц или асбест предварительно смачивают 1—2%-ным раствором гексахлороплатиновой кислоты и прокалывают при 350—400 °С.

Хорошим катализатором соединения кислорода с водородом является никель, нагретый до 150—200 °С, который берут в виде гранул небольшого размера, стружки, фольги или проволоки, а также палладий, нанесенный на битый кварц или асбест.

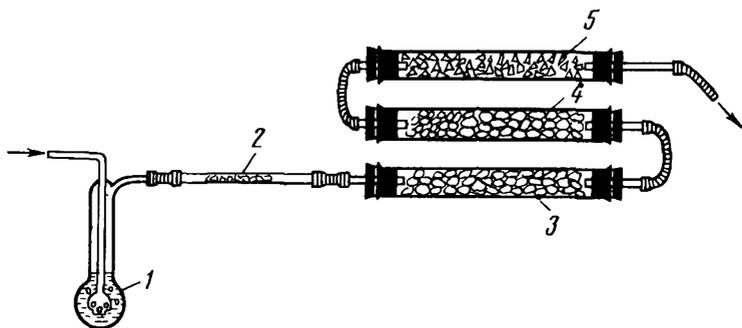


Рис. 61. Осушка водорода и азота:

1 — промывная склянка с раствором щелочи или серной кислоты; 2 — кварцевая или стеклянная обогреваемая трубка с платинированным асбестом; 3 — колонка с гранулированным хлоридом кальция; 4 — колонка с твердым гидроксидом калия; 5 — колонка с оксидом фосфора (V).

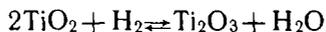
Необходимо учитывать возможность взаимодействия осушаемого газа с осушителем или с примесями, которые могут в нем присутствовать.

Т а б л и ц а 9. Характеристика возможности применения осушителей

Осушитель	Газы										
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	HCl	HBr	HI	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
CaCl <sub>2</sub>	+	+	+	+	0	0	+	0	0	-	+
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	+	+	+	+	-	+	0	-	-	+
CaO	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-
NaOH	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
MgO	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-
Mg (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Силикагель	+	+	+	0	0	-	0	0	0	-	0
BaO	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+	+	+	0	+	+	+	+	+	-	+
Mg (500 °C)	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca (500 °C)	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-

В таблице 9 приведены сведения о возможности применения осушителей в конкретных случаях. Знак плюс указывает на возможность применения осушителя, знак минус — на невозможность применения осушителя, знак «0» применим в ограниченных случаях, когда следы загрязнений, вносимые осушителем, не окажут влияния на дальнейшее использование газа.

Магний или кальций применяют при 550—600 °C в виде стружки или опилок. Магний помещают в фарфоровую трубку, которую нагревают, и пропускают водород. Пары воды, взаимодействуя с магнием, дают оксид магния и водород. Данный метод осушки водорода наиболее эффективен, так как практически паров воды в водороде не остается. При выполнении большинства работ газы можно не осушивать. Осушке их нужно подвергать в тех случаях, когда пары воды взаимодействуют с исходным веществом или когда константа равновесия реакции взаимодействия имеет небольшое значение. Например, при восстановлении оксида титана (IV) водородом



константа равновесия реакции имеет очень небольшое значение. Поэтому при наличии в водороде паров воды реакция не пойдет. При хлорировании металлов, у которых имеется большое сродство к кислороду, при использовании хлора, содержащего пары воды, металл будет покрываться оксидной пленкой, что будет замедлять реакцию хлорирования, и т. д.

## Высушивание твердых веществ

Высушивание твердых негигроскопичных веществ, кристаллизующихся без кристаллизационной воды, не представляет каких-либо затруднений, особенно если вещество термически устойчиво. В этом случае сушить вещество следует тем методом, который более удобен при данных условиях работы: на воздухе, в сушильном шкафу, в вакуум-эксикаторе, в эксикаторе над осушителем. Повышение температуры ускоряет сушку. Поэтому наиболее просто и быстро можно высушивать вещества в электрическом сушильном шкафу при 60—100 °С. Вещество помещают тонким слоем на часовом стекле или в фарфоровой чашке.

Труднее высушивать кристаллогидраты. Сначала идет испарение капельно-жидкой воды, подобно испарению с поверхности раствора. После этого между веществом и газовой фазой устанавливается равновесие. Кристаллогидрат существует при определенной упругости водяных паров.

У каждого кристаллогидрата имеется своя область существования, определяемая упругостью пара в окружающем воздухе, и упругостью пара, которую может создать кристаллогидрат. Практически о степени высушивания кристаллогидратов приходится судить визуально. Осадки веществ, содержащих небольшое количество влаги или раствора, при помешивании прилипают к стеклянной палочке. Совершенно сухие вещества к стеклянной палочке почти не прилипают.

Многие вещества, не дающие кристаллогидратов, во влажном воздухе могут расплываться. Например, бромид натрия при 20 °С расплывается при 60,6% относительной влажности, бромид калия — при 75,3%, иодид кальция — при 67,9% и т. д. Следовательно, при повышенной влажности сушка на воздухе при комнатной температуре может оказаться малоэффективной. Безводные соли лучше и проще всего сушить в электрическом сушильном шкафу.

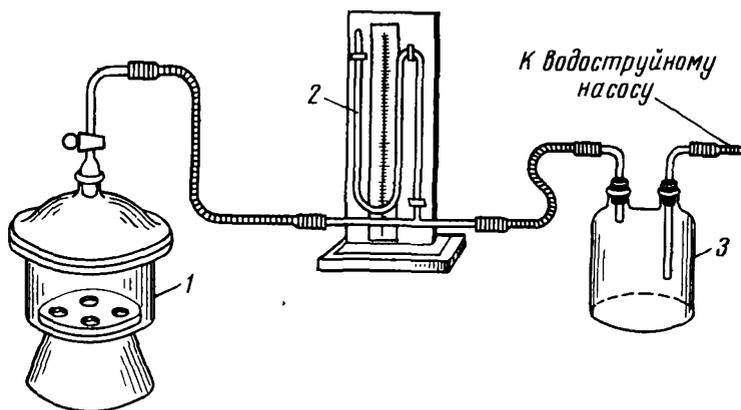


Рис. 62. Высушивание веществ под вакуумом:

1 — вакуум-эксикатор; 2 — манометр; 3 — предохранительная склянка.

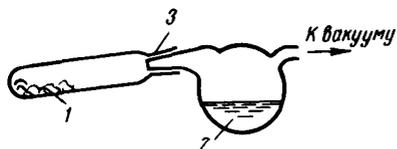


Рис. 63. Сушильный пистолет:

1 — осушаемое вещество; 2 — серная кислота; 3 — шлиф.

За процессом сушки в сушильных шкафах нужно наблюдать, так как многие кристаллогидраты при нагревании распадаются и вещество образует раствор в своей кристаллизационной воде. Следовательно, температура сушки должна быть ниже температуры разрушения кристаллогидрата.

При высушивании веществ в эксикаторах на их дно помещают осушитель (табл. 8).

Любой из приведенных в таблице осушителей вполне пригоден для высушивания подавляющей части веществ. Более того, многие кристаллогидраты при длительном действии осушителей будут постепенно терять кристаллизационную воду. Форма кристаллов при этом нарушается. Высушивание веществ в эксикаторах над осушителем проходит довольно медленно. Этот процесс значительно ускоряется в вакууме. Для этой цели применяют вакуум-эксикаторы (рис. 62), в которые на дно помещают соответствующий осушитель, а затем осушаемое вещество и создают вакуум. Диффузия паров воды от вещества к осушителю идет в вакууме быстрее.

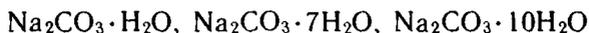
Небольшие количества веществ удобно сушить в трубчатых осушителях, называемых также сушильными «пистолетами» (рис. 63).

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФИЛЬТРОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ

Для выделения веществ из раствора применяют выпаривание, а также осаждение веществ каким-либо осадителем, уменьшающим растворимость выделяемого вещества.

Если вещество не содержит кристаллизационной воды, то применение этих методов несложно. Раствор вещества выпаривают на водяной бане или на асбестированной сетке до появления кристаллов. Затем раствор охлаждают и выпавшие кристаллы вещества отфильтровывают.

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



Если выпарить раствор соды кипячением до выпадения кристаллов и охладить, то выпадет главным образом одноводный кристаллогидрат, который существует в пределах 10—32 °С.

Выше этой температуры одноводный кристаллогидрат переходит в безводную соль, ниже  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  может существовать и семиводный кристаллогидрат. Для получения семиводного кристаллогидрата выпаривание (или удаление воды в эксикаторе) нужно проводить при температуре ниже  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для понижения растворимости веществ в воде применяют разные методы, самым простым является осаждение спиртами.

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

Для осаждения (высаливания) солей из концентрированных растворов часто применяют кислоты, которые имеют одинаковые анионы с анионами солей. Например, нитраты серебра, свинца, цинка и т. д. осаждаются концентрированной азотной кислотой, хлориды алюминия, цинка, железа — соляной и т. д. Специальные исследования показали, что осаждение кислотами является одним из хороших методов очистки солей. Например, перекристаллизация нитрата свинца (II) позволяет снизить содержание примесей ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ) до  $10^{-5}\%$ , а при осаждении нитрата свинца (II) азотной кислотой содержание указанных примесей снижается до  $10^{-7}\%$ . Для фильтрования особенно мелкокристаллических и аморфных веществ, например гидроксидов хрома, железа, кобальта, никеля и т. д., необходимо применять воронку Бюхнера, соединенную с водоструйным насосом или с насосом Комовского.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕЩЕСТВ

Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta G_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Ag (к)	0	42,60	0
Ag <sup>+</sup> (р — р)	105,56	72,80	77,12
AgI (к)	-61,90	115,50	-66,40
AgNO <sub>3</sub> (к)	-124,60	141,00	-33,60
Ag <sub>2</sub> O (к)	-31,20	121,00	-11,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1676,80	50,95	-1583,30
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1272,00	54,00	-1193,00
HBO <sub>2</sub> (к)	-804,00	49,00	-736,00
BaCO <sub>3</sub> (к)	-1217,10	113,00	1137,00
BaO (к)	-553,90	70,50	-525,40
BaSO <sub>4</sub> (к)	-1474,20	132,3	-1363,20
BeO (к)	-598,00	14,10	-582,00
Br <sub>2</sub> (ж)	0	152,20	0
Br <sub>2</sub> (г)	-30,90	245,50	3,10
HBr (г)	-36,10	198,70	-53,40
HBrO (р — р)	-112,97	142,30	-82,40
C (графит)	0	5,74	0
C (алмаз)	1,828	2,37	2,834
CH <sub>4</sub> (г)	-74,86	186,44	-50,85
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,70	200,80	209,20
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,30	219,40	68,11
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,68	229,50	-32,89
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,00	172,80	124,50
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (к)	66,70	167,40	201,25
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-277,70	160,70	-174,76
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (г)	-234,40	282,10	-167,90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (ж)	-148,08	—	—
CH <sub>3</sub> COOH (ж)	-487,00	159,80	-392,40
CO (г)	-110,60	197,70	-137,20
CO (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-332,88	104,50	-196,82
CO <sub>2</sub> (г)	-393,80	213,80	-394,60
CS <sub>2</sub> (ж)	89,12	151,33	—
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1207,70	91,60	-1129,60
Ca (OH) <sub>2</sub> (к)	-986,80	83,40	-899,20
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (к)	-2023,98	194,30	-1798,70
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (к)	-431,80	105,00	-368,60
Cl <sub>2</sub> (г)	0	222,90	0
Cl <sup>-</sup> (р — р)	-167,20	56,60	-131,40
HCl (г)	-92,40	186,90	-94,50
HCl (р — р)	-166,90	56,50	-131,20
HCIO (р — р)	-124,30	129,00	-79,60
HClO <sub>4</sub> (ж)	-34,50	188,40	84,00
Cl <sub>2</sub> O (г)	75,70	266,20	93,00

Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta G_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (ж)	251,00	—	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1141,30	81,20	-1059,70
CuO (к)	-162,10	42,73	-129,50
CuSO <sub>4</sub> (к)	-771,40	109,30	-662,20
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (к)	-2280,80	200,60	-1881,00
F <sub>2</sub> (г)	0	202,90	0
F <sup>-</sup> (р — р)	-331,70	-13,80	-277,90
HF (г)	-270,90	113,80	-272,99
H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (г)	-565,90	—	—
Fe (к)	0	27,20	0
FeO (к)	-265,00	60,80	-244,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-822,70	87,50	-740,80
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-1117,90	146,30	-1014,80
FeS (к)	-101,00	60,00	-101,00
FeS <sub>2</sub> (к)	-163,30	52,96	-151,90
H <sub>2</sub> (г)	0	130,70	0
H <sup>+</sup> (р — р)	0	0	0
H <sub>2</sub> O (г)	-241,98	188,90	-228,80
H <sub>2</sub> O (ж)	-286,00	70,00	-237,40
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)	-187,00	110,00	-120,00
HgO (к)	-90,00	70,00	-58,00
I <sub>2</sub> (к)	0	116,50	0
I <sub>2</sub> (г)	62,30	260,60	19,20
I <sup>-</sup> (р — р)	-55,23	—	—
HI (г)	26,57	206,48	1,78
KCl (к)	-439,50	82,56	-408,00
KClO <sub>3</sub> (к)	-391,20	142,97	-289,90
KClO <sub>4</sub> (к)	-430,00	151,00	-300,00
KOH (к)	-425,80	79,32	-380,20
KOH (р — р)	-482,00	91,63	-440,60
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	-1146,10	156,32	-1059,80
KNO <sub>2</sub> (к)	-354,00	117,00	-280,00
KNO <sub>3</sub> (к)	-495,00	133,00	-395,00
LiOH (к)	-487,20	42,80	-442,20
LiOH (р — р)	-508,70	—	—
Mg (к)	0	32,51	0
MgCO <sub>3</sub> (к)	-1113,00	65,70	-10,29,30
MgO (к)	-601,80	26,90	-569,60
Mg(OH) <sub>2</sub> (к)	-924,70	63,14	-833,70
MgSO <sub>4</sub> (к)	-1301,40	91,60	-1158,70
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (к)	-3384,00	—	-2868,00
MnO (к)	-385,00	60,00	-363,00
MnO <sub>2</sub> (к)	-521,50	53,10	-466,70
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-958,00	110,00	-880,00

Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta G_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
MnO <sub>3</sub> (к)	-745,20	77,74	-668,10
NH <sub>3</sub> (г)	-46,19	192,60	-16,70
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (р — р)	-132,40	114,40	-79,50
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ж)	50,53	121,40	149,30
NH <sub>2</sub> OH (к)	-114,20	—	—
NO (г)	90,37	210,62	86,71
NO <sub>2</sub> (г)	33,84	240,45	51,84
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	9,66	304,30	98,28
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ж)	19,50	209,30	98,00
HNO <sub>2</sub> (р — р)	-119,20	152,70	-55,60
HNO <sub>3</sub> (ж)	-174,30	155,70	-80,90
Na (к)	0	51,45	0
NaH (к)	-56,40	188,00	-38,00
NaOH (к)	-425,60	64,40	-380,70
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	-1137,50	136,40	-1047,50
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (к)	-1090,00	146,00	-10023,00
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (к)	-1012,00	345,00	-953,00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-1897,00	137,00	-1764,00
NiO (К)	-239,70	37,90	-211,60
O <sub>2</sub> (г)	0	205,00	0
O <sub>3</sub> (г)	-142,30	238,80	-162,70
P бел (к)	0	41,10	0
P красн (к)	-17,60	22,80	-12,30
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (к)	-1569,00	—	—
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (к)	-2984,00	228,80	-2697,80
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (к)	-1288,30	158,10	-1142,60
Pb (к)	0	64,80	0
PbO (к)	-219,40	66,20	-186,20
S (ромб.) (к)	0	31,90	0
S (монокл.) (к)	0,38	32,60	0,188
H <sub>2</sub> S (р — р)	—	108,80	-27,90
H <sub>2</sub> S (г)	-20,17	193,20	33,00
SO <sub>2</sub> (г)	-297,00	248,20	-300,00
SO <sub>3</sub> (г)	-376,20	256,40	-370,00
SO <sub>3</sub> (ж)	-439,20	95,50	-362,00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-814,00	157,00	690,70
SiO <sub>2</sub> (кварц)	-911,60	41,90	-857,20
SpO <sub>2</sub> (к)	-581,20	52,00	-520,00
TiO <sub>2</sub> (к)	-943,50	50,20	-888,20
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-1573,00	130,96	-1428,00
WO <sub>3</sub> (к)	-843,00	75,90	-764,10
ZnO (к)	-351,00	44,00	-321,00

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	4
<b>Часть первая</b> <b>ТИПОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ</b>	
<b>Глава I. Восстановление водородом и реакции гидрирования . . . . .</b>	<b>6</b>
§ 1. Получение металлов и некоторых неметаллов из оксидов . . . . .	—
§ 2. Получение оксидов с низшей степенью окисления . . . . .	11
§ 3. Получение металлов и низших хлоридов восстановлением соответствующих высших хлоридов . . . . .	12
§ 4. Реакции гидрирования . . . . .	—
<b>Глава II. Металлотермические методы получения металлов, их сплавов и неметаллов . . . . .</b>	<b>14</b>
<b>Глава III. Получение металлов и неметаллов восстановлением водных растворов солей . . . . .</b>	<b>19</b>
§ 1. Электрохимические методы . . . . .	—
§ 2. Восстановление веществ порошкообразными металлами, амальгамами и другими восстановителями . . . . .	22
<b>Глава IV. Хлорирование металлов, неметаллов и оксидов . . . . .</b>	<b>23</b>
§ 1. Хлорирование металлов и неметаллов хлором . . . . .	—
§ 2. Хлорирование металлов и неметаллов хлороводородом . . . . .	27
§ 3. Хлорирование оксидов . . . . .	—
<b>Глава V. Бромирование металлов, неметаллов и оксидов . . . . .</b>	<b>30</b>
§ 1. Бромирование металлов и неметаллов бромом . . . . .	—
§ 2. Бромирование металлов и неметаллов бромоводородом или смесью брома с другими газами . . . . .	32
§ 3. Бромирование металлов и неметаллов бромом в присутствии воды . . . . .	33
§ 4. Бромирование оксидов металлов бромом . . . . .	34
<b>Глава VI. Иодирование металлов, неметаллов и оксидов . . . . .</b>	<b>35</b>
§ 1. Иодирование металлов и неметаллов иодом . . . . .	—
§ 2. Иодирование металлов и неметаллов смесью паров иода с водородом, азотом, оксидом углерода (IV) или аргоном . . . . .	—
§ 3. Иодирование металлов и неметаллов иодом в воде и органических растворителях . . . . .	36
§ 4. Иодирование оксидов иодом в присутствии угля . . . . .	37
<b>Глава VII. Получение сульфидов и селенидов . . . . .</b>	<b>—</b>
§ 1. Получение сульфидов и селенидов путем непосредственного соединения веществ . . . . .	—

§ 2. Взаимодействие сероводорода и его аналогов с водными растворами солей. Другие методы получения сульфидов и селенидов	38
<b>Глава VIII. Получение нитридов</b>	40
§ 1. Получение нитридов взаимодействием некоторых металлов и неметаллов с азотом или аммиаком	—
§ 2. Получение нитридов взаимодействием оксидов металлов с аммиаком	41
§ 3. Получение нитридов взаимодействием хлоридов с аммиаком	42
<b>Глава IX. Получение карбидов</b>	—
§ 1. Получение карбидов взаимодействием металлов и неметаллов с углем	—
§ 2. Получение карбидов взаимодействием метана с металлами и их оксидами	44
§ 3. Получение карбидов взаимодействием метана с хлоридами и другими методами	—
<b>Глава X. Получение оксидов термическим разложением веществ</b>	45
§ 1. Термическое разложение на воздухе	—
§ 2. Термическое разложение веществ в атмосфере индифферентных газов	46
<b>Глава XI. Обезвоживание кристаллогидратов</b>	47
§ 1. Обезвоживание кристаллогидратов галогенидов	—
§ 2. Обезвоживание кристаллогидратов солей кислородных кислот	48
<b>Глава XII. Получение солей в водных растворах</b>	49
§ 1. Получение солей при взаимодействии металлов, оксидов и карбонатов с кислотами	—
§ 2. Получение солей обменными реакциями	—
<b>Глава XIII. Получение комплексных соединений</b>	50
<b>Глава XIV. Методы очистки веществ</b>	52
§ 1. Химические транспортные реакции	53
§ 2. Кристаллизация из расплава	55
§ 3. Очистка водных растворов солей обработкой порошкообразными металлами, сульфидами или гидроксидами	56
§ 4. Хроматографический метод очистки веществ	58
<b>Глава XV. Применение химической термодинамики в неорганическом синтезе</b>	60
§ 1. Критерии направленности реакций	—
§ 2. Расчет энергии Гиббса химической реакции	61
§ 3. Расчет констант равновесия	63
§ 4. Графические методы изображения направленности химических реакций	64
§ 5. Графическое изображение направленности процессов в системах металл — вода и оксид — вода	68
<b>Глава XVI. Кинетика гетерогенных реакций. Нестехиометрические соединения</b>	72
§ 1. Кинетика гетерогенных реакций	—
§ 2. Природа дефектов в твердых веществах и соединения нестехиометрического состава	75

**Часть вторая  
ПОЛУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ**

<b>Глава 1. Водород и его соединения с кислородом</b>	81
§ 1. Водород и его очистка	—
§ 2. Пероксид водорода	84

<b>Глава II. Элементы первой группы периодической системы Д. И. Менделеева</b>	85
§ 1. Литий	—
§ 2. Натрий	88
§ 3. Калий	97
§ 4. Медь	104
§ 5. Серебро	108
<b>Глава III. Элементы второй группы периодической системы Д. И. Менделеева</b>	112
§ 1. Магний	—
§ 2. Кальций	115
§ 3. Стронций	118
§ 4. Барий	120
§ 5. Цинк	121
§ 6. Кадмий	125
§ 7. Ртуть	127
<b>Глава IV. Элементы третьей группы периодической системы Д. И. Менделеева</b>	132
§ 1. Бор	—
§ 2. Алюминий	135
<b>Глава V. Элементы четвертой группы периодической системы Д. И. Менделеева</b>	139
§ 1. Кремний	—
§ 2. Олово	145
§ 3. Свинец	147
§ 4. Титан	150
<b>Глава VI. Элементы пятой группы периодической системы Д. И. Менделеева</b>	154
§ 1. Азот	—
§ 2. Фосфор	159
§ 3. Сурьма	162
§ 4. Висмут	165
<b>Глава VII. Элементы шестой группы периодической системы Д. И. Менделеева</b>	168
§ 1. Сера	—
§ 2. Селен	172
§ 3. Хром	174
§ 4. Молибден	181
§ 5. Вольфрам	183
<b>Глава VIII. Элементы седьмой группы периодической системы Д. И. Менделеева</b>	186
§ 1. Хлор	—
§ 2. Бром	188
§ 3. Иод	191
§ 4. Марганец	192
<b>Глава IX. Элементы восьмой группы периодической системы Д. И. Менделеева</b>	195
§ 1. Железо	—
§ 2. Кобальт	206
§ 3. Никель	221
<b>Приложение</b>	226
Техника безопасности при выполнении работ по неорганическому синтезу	226
Высушивание веществ	228
Кристаллизация, перекристаллизация и фильтрование	232
Термодинамические характеристики веществ	234

Учебное издание

**Ключников Николай Григорьевич**

**НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**

Зав. редакцией *А. Н. Соколов*

Редактор *В. И. Володина*

Младший редактор *Е. А. Сифронова*

Художник *Б. А. Валит*

Художественный редактор *В. А. Галкин*

Технический редактор *Т. Н. Зыкина*

Корректоры *Л. С. Вайтман, О. В. Ивашкина*

ИБ № 11217

Сдано в набор 29.05.87. Подписано к печати 11.03.88. Формат 60 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бум. офс. № 2. Гарнит. литер. Печать офсет. Усл. печ. л. 15,0 + 0,25 форз.  
Усл. кр.-отт. 15,5. Уч.-изд. л. 15,09 + 0,4 форз. Тираж 20 000 экз. Заказ 152.  
Цена 95 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени полиграфический комбинат Росглавполиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 410004, Саратов, ул. Чернышевского, 59.

## Плотность и концентрация растворов некоторых кислот и щелочей

Плотность при 15 °С ρ 4 °С	Процентное содержание	Нормальная концентрация	Процентное содержание	Нормальная концентрация	Процентное содержание	Нормальная концентрация
	HCl		HNO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
1,02	4,13	1,15	3,70	0,6	—	—
1,04	8,16	2,3	7,25	1,2	—	—
1,05	10,2	2,9	9,0	1,5	7,4	1,6
1,06	12,2	3,5	10,7	1,8	8,8	1,9
1,08	16,2	4,8	13,9	2,4	11,6	2,6
1,10	20,0	6,0	17,1	3,0	14,4	3,2
1,12	23,8	7,3	12,2	3,6	17,0	3,9
1,14	27,7	8,7	23,3	4,2	19,9	4,6
1,15	29,6	9,3	24,8	4,5	20,9	4,9
1,19	37,2	12,2	30,9	5,8	26,0	6,3
1,20	—	—	32,3	6,2	27,3	6,7
1,25	—	—	39,8	7,9	33,4	8,5
1,30	—	—	47,5	9,8	39,2	10,4
1,35	—	—	55,8	12,0	44,8	12,3
1,40	—	—	65,3	14,5	50,1	14,3
1,42	—	—	69,8	15,7	52,2	15,1
1,45	—	—	—	—	55,0	16,3
1,50	—	—	—	—	59,8	18,3
1,55	—	—	—	—	64,3	20,3
1,60	—	—	—	—	68,7	22,4
1,65	—	—	—	—	73,0	24,6
1,70	—	—	—	—	77,2	26,8
1,84	—	—	—	—	95,6	35,9
	NH <sub>3</sub> в воде		NaOH в воде		KOH в воде	
0,880	35,0	18,0	—	—	—	—
0,90	28,3	15	—	—	—	—
0,91	25,0	13,4	—	—	—	—
0,92	21,8	11,8	—	—	—	—
0,94	15,6	8,6	—	—	—	—
0,96	9,9	5,6	—	—	—	—
0,98	4,8	2,8	—	—	—	—
1,05	—	—	4,5	1,25	5,5	1,0
1,10	—	—	9,0	2,5	10,9	2,1
1,15	—	—	13,5	3,9	16,1	3,3
1,20	—	—	18,0	5,4	21,2	4,5
1,25	—	—	22,5	7,0	26,1	5,8
1,30	—	—	27,0	8,0	30,9	7,2
1,35	—	—	31,8	10,7	35,5	8,5

Константы ионизации важнейших кислот и оснований при 25 °С

Название	Формула	Константа ионизации	Силовой показатель
<i>Кислоты</i>			
Азотистая	$\text{HNO}_2$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Ортоборная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Двухромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Иодноватая	$\text{HIO}_3$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,79
Иодноватистая	$\text{HIO}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Метакремниевая	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
	-»-	$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Ортокремниевая	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
	-»-	$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
	-»-	$K_3 = 2,0 \cdot 10^{-14}$	13,7
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Пероксид водорода	$\text{H}_2\text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	-»-	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	-»-	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная	$\text{HCN}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-1}$	0,6
	-»-	$K_2 = 1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	-»-	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфористая	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$K_1 = 3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
	-»-	$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	-»-	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	-»-	$K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$	12,00
Фтороводородная	$\text{HF}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хромовая	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
	-»-	$K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	-»-	$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
<i>Основания</i>			
Аммиака раствор	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Бария гидроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальция гидроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K_2 = 4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Свинца гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 = 9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
	-»-	$K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Серебра гидроксид	$\text{AgOH}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30