

Препаративная ХИМИЯ

Учебно-методический комплекс

2009

УДК 546.05(075)+547(075)
ББК 24.117я73+24.22я73
П72

Автор-составитель: доцент кафедры химии УО «ВГУ им. П.М. Машерова», кандидат биологических наук **Н.А. Степанова**

Рецензенты:

доцент кафедры фармацевтической химии с курсом ФПК и ПК УО «ВГМУ»,
кандидат фармацевтических наук *А.К. Жерносек*;
доцент кафедры химии УО «ВГУ им. П.М. Машерова», кандидат химических наук
С.И. Кулиев

Учебно-методический комплекс подготовлен в соответствии с учебной программой по дисциплине «Препаративная химия». Излагаются теоретические основы препаративной химии, общие методы получения химических соединений. Для формирования практических умений приводится система лабораторных работ; имеются расчетные, графические и экспериментальные задания.

Предназначается для студентов, обучающихся по специальностям: 1-31 01 01 «Биология». 1-31 01 01-02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)», специализация 1-31 01 01-02 05 «Биохимия».

УДК 546.05(075)+547(075)
ББК 24.117я73+24.22я73

УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2009

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Препаративная химия», имея своим объектом получение химических веществ, призвана также познакомить студентов с элементарной техникой химического эксперимента, сформировать у них умения грамотного обращения с реактивами и оборудованием.

Учебно-методический комплекс как один из методических инструментов служит для реализации основной цели данного курса – *на основе интеграции знаний дисциплин химического цикла совершенствовать и формировать у студентов новые знания и экспериментальные умения для решения конкретных проблем получения химических соединений как необходимых элементов профессиональной деятельности биохимика-исследователя.*

В структуре учебно-методического комплекса две части. Первая – теоретические основы препаративной химии – способствует осознанному проведению синтезов химических веществ, прогнозированию и управлению их процессами. Здесь излагаются физико-химические основы синтеза химических соединений, общие подходы к расчетам, основные методы получения химических соединений.

Вторая часть – практическая – предназначена для совершенствования знаний и умений в области химического эксперимента. Лабораторные работы представлены в системе: эксперимент по технике безопасности, работы по выделению и очистке веществ, методики-прописи по получению неорганических и некоторых органических веществ, а также для самостоятельной работы студентов.

Преподавателям необходимо обратить внимание на формирование у студентов элементов научного исследования: теоретического анализа с обоснованием способа синтеза веществ, планирования, подбора химических реактивов и оборудования, конструирования простейших приборов, обоснования методов и способов лабораторной работы, наблюдения, обобщения и объяснения фактов и результатов, ведения целенаправленного поиска нужной информации в справочной и учебной литературе.

Студенты должны знать, что знания и умения, полученные ими в процессе изучения дисциплины «Препаративная химия», будут крайне необходимы при выполнении лабораторных работ по другим дисциплинам химического цикла специализации, а также курсовых и дипломных работ.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРЕПАРАТИВНОЙ ХИМИИ

1.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1.1 ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ЗАДАННОМ НАПРАВЛЕНИИ

Основные термодинамические функции и направление реакций

Любая самопроизвольно протекающая реакция управляется двумя тенденциями. Первая – стремление системы к уменьшению внутренней энергии, т.е. к образованию соединений с более прочными химическими связями и более прочным межмолекулярным взаимодействием. Эта тенденция отражается двумя термодинамическими функциями.

U – внутренняя энергия при постоянном объеме.

H – внутренняя энергия при постоянном давлении (энтальпийный фактор).

Для синтеза, с которым приходится сталкиваться в нашем курсе, наиболее важны процессы при постоянном давлении. Система стремится уменьшить энергию $[H] \rightarrow \Delta H < 0$. Изменение энтальпии проявляется в тепловом эффекте. Если $\Delta H < 0$, то $Q > 0$. Но, как известно, протекают и эндотермические реакции.

Вторая тенденция обусловлена стремлением к достижению наиболее вероятностного состояния. Оно характеризуется расщеплением массы и энергии (делокализацией), т.е. увеличением беспорядка. Эта тенденция выражается понятием энтропия S (энтропийный фактор).

Суммарное действие двух тенденций для реакции при постоянных давлении и температуре отражено в термодинамической функции, называемой изобарно-изотермическим потенциалом, или энергией Гиббса, или свободной энергией.

Изменение свободной энергии равно изменению энтальпии за вычетом рассеиваемой энергии: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Формула данного выражения позволяет решить две задачи: а) возможность протекания процесса; б) пределы процесса в данных условиях. Это движущая сила химической реакции, мера химического сродства. Итак, если $\Delta G < 0$, реакция возможна и протекает прямо; $\Delta G > 0$, процесс не возможен, либо идет в обратную сторону; $\Delta G = 0$ – система находится в состоянии равновесия.

Для проведения практических расчетов используют значения показателей стандартных условий.

Стандартное давление – $P = 101,3 \text{ кПа}$ (1атм, 760 мм рт.ст.);

Стандартная температура – $T = 298 \text{ К}$ (25°C);

Стандартная концентрация для растворов $C = 1 \text{ моль/л}$;

Стандартное парциальное давление для газов $P = 1 \text{ моль/л}$;

ΔH° приводится для стандартных условий, т.е. для состояния вещества наиболее устойчивого в стандартных условиях. Например, в справочнике приводятся термодинамические функции для алмаза и графита. За стандартное состояние принимается графит как термодинамически наиболее устойчивое вещество.

Рекомендации для практических расчетов:

а) значения ΔG , ΔH , S в справочниках даны для 1 моль, поэтому, необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты;

б) значения ΔG , ΔH простых веществ в стандартных состояниях равны нулю, значение S никогда не бывает равным нулю (только в состоянии абсолютного нуля);

в) значение энтропии вещества сильно зависит от агрегатного состояния: газа, жидкости, формы кристаллов (тригональной, кубической);

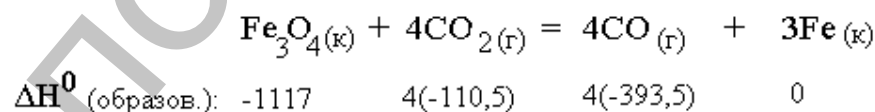
г) размерность: ΔH , ΔG – кДж/моль, S – Дж/моль·К.

Вычисления термодинамических функций (Ψ) для реакций основаны на правиле аддитивности (так как это функции состояния):

$$\Delta \Psi (\text{реакции}) = \sum \Delta \Psi (\text{продуктов}) - \sum \Delta \Psi (\text{исходных}),$$

т.е. изменение термодинамической функции химической реакции равно разности между суммарным изменением значений функций состояния продуктов реакции и исходных веществ.

При расчетах удобно использовать следующую форму записи:



Решение: $\Delta H^{\circ} (\text{х.р.}) = [4(-393,5)+0] - [(-1117)+4(-110,5)] = -15\text{кДж}$,

где (к) – кристаллическое состояние, (г) – газ, (х.р.) – химическая реакция.

Эмпирическое правило. Если $\Delta G < -40 \text{ кДж}$, то процесс в принципе осуществим в любых условиях, а не только в стандартных. Если $\Delta G > 80 \text{ кДж}$, то реакцию трудно осуществить, разве что при высоких температурах, или, если участвуют газы, удаляя их из зоны реакции.

В случае равновесных процессов при получении в результате расчетов $\Delta G > 0$, но < 80 кДж, какие параметры следует менять, чтобы сделать реакцию принципиально возможной?

Влияние температуры на направление реакции

Влияние температуры на направление реакции определяется энтропийным фактором, так как изменение энтальпии мало зависит от температуры (для приблизительных расчетов им можно пренебречь). Сведения о влиянии температуры на направление реакции представлены для удобства запоминания в табл. 1. При выведении знака свободной энергии используют уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Таблица 1.1

Влияние температуры на направление реакции

ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	Направление реакции	Вывод
–	+	<0	Реакция идет в прямом направлении при любой температуре	Температура не влияет на направление процессов
+	–	>0	Реакция идет в обратном направлении	
–	–	<0	Если $T\Delta S < \Delta H$ идет прямая реакция	Направление меняется при высоких температурах
		>0	Если $T\Delta S > \Delta H$ идет обратная реакция	
+	+	>0	Если $T\Delta S < \Delta H$ идет обратная реакция	
		<0	Если $T\Delta S > \Delta H$ идет прямая реакция	

Таким образом, знаки ΔH и ΔS неодинаковые, следовательно, направление реакции не зависит от температуры и всегда идет в одном направлении (необратимый процесс). Если знаки ΔH и ΔS одинаковые – направление меняется с изменением температуры.

Так как при изменении направления система проходит положение равновесия, то

$\Delta G = 0$, отсюда, $\Delta H - T\Delta S = 0$, поэтому $\Delta H = T\Delta S$, можно определить температуру смены направления:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S},$$

процесс нужно проводить при $T > T$ (смены направления), чтобы преобладало нужное направление. Если направление не зависит от температуры, то определять температуру смены процесса не имеет смысла.

Пример 1.1: возможна ли реакция в стандартных условиях, или в каком направлении протекает реакция?

	Fe_2O_3	$+ 3 \text{H}_2$	$= 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}$	
$\Delta H^0_{\text{образов.}}$ кДж/моль	-822	0	$3(-242)$	0
ΔS^0 Дж/моль · К	87,5	$3 \cdot 130$	$3 \cdot 188$	$2 \cdot 27,5$

Решение:

$$\Delta H^0 (x.p.) = [3(-242) + 0] - [3 \cdot 0 + (-822)] = 96,0 \text{ (кДж)}$$

$$\Delta S^0 (x.p.) = 2 \cdot 27,5 + 3 \cdot 188 - (87,5 + 3 \cdot 130) = 144 \text{ (Дж)}$$

Вывод: знаки одинаковые. Найдем значение свободной энергии.

$$\Delta G^0 (x.p.) = 96,8 - 298 \cdot 0,144 = 54,5 \text{ (кДж)}$$

Можно было бы по справочнику сразу найти ΔG^0 химической реакции, но тогда осталась бы не выявлена зависимость направления от температуры. Температура равновесия реакции ($T_{\text{равнов.}}$):

$$T_{\text{равнов.}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{96,0}{0,144} = 670 \text{ К},$$

т.е. $\approx 400^\circ\text{C}$. Таким образом, температура смены направления $> 400^\circ\text{C}$. Практически работают при 500°C . $\Delta G_{500} = -24 \text{ кДж}$.

В этой простейшей задаче предполагается, что все прочие факторы кроме температуры стандартные.

Влияние концентрации (парциального давления) реагентов на направление процессов

Если концентрация или парциальное давление не равны 1, то $\Delta G \neq \Delta G^0$ при той же температуре. В этом случае применяется уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{\text{реальн.}} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{продукт.}]^n \times [\text{продукт.}]^m}{[\text{исходн.}]^a \times [\text{исходн.}]^b},$$

где n, m, a, b стехиометрические коэффициенты.

Проанализируем выражение, если $\Delta G^0 > 0$, то в каком случае $\Delta G_{\text{реальн.}} < 0$? Если 2-е слагаемое со знаком $(-)$ и превосходит по абсолютной величине 1-е слагаемое. В свою очередь, 2-е слагаемое приобретает $(-)$ в случае, если подлогарифмическое выражение — дробь — имеет высокое значение числителя, в этом случае при решении вычитается высокое по абсолютной величине

не значение. Таким образом, чем меньше дробь, тем больше по абсолютному значению второе слагаемое.

Например, для реакции $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ можно считать константу равновесия. Она равна, приблизительно, 10^{-5} , это значит, что

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]} < 10^{-5},$$

т.е. давление паров воды в 100000 раз меньше парциального давления водорода. Практически пропускается под давлением сильный ток водорода, уносящий пары воды. Это невыгодно, так как большой расход водорода.

Итак, если продукты реакции быстро удаляются из реакционной смеси, это способствует протеканию реакции в нужном направлении даже при большом положительном значении энергии Гиббса.

Уравнение изотермы Вант-Гоффа объясняет с позиций термодинамики, известное еще со школы, правило ионных реакций, идущих до конца: если образуется газ, осадок, вода (или другое малодиссоциируемое вещество). Очевидно, что это частный случай для законов термодинамики. Уравнение изотермы Вант-Гоффа «работает» не только для ионных, но для любых равновесных процессов.

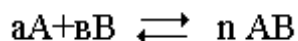
Таким образом, фактор соотношения концентраций играет определенную роль, если в процессе участвуют газообразные, плохо растворимые или связывающиеся в устойчивые комплексы вещества. Если этого нет, то работает эмпирическое правило: если $\Delta G^0 > 80 \text{ кДж}$, реакцию осуществить не удастся.

Вывод. Возможность протекания реакции определяется природой веществ (их ΔS , $\Delta H_{\text{образ.}}$), температурой (не всегда), концентрацией (давлением) участников процесса.

Знак ΔG определяет направление процесса. Численное его значение характеризует глубину протекания процесса через константу равновесия.

Расчет констант равновесия по термодинамическим данным

Для синтезов большое значение имеет глубина протекания процесса (степень превращения исходных веществ в продукты реакции). Она связана с константой равновесия ($K_{\text{равн.}}$) прямым соотношением. Чем больше константа равновесия, тем глубже идет процесс.



Константу равновесия можно рассчитать через закон действующих масс (ЗДМ), определив равновесные концентрации всех веществ.

$$K_{равн.} = \frac{[AB]^x}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Константа равновесия не зависит от концентраций (Р), а только от температуры. Практически константу равновесия находят по значению свободной энергии ΔG .

Поскольку в состоянии равновесия $\Delta G_{реальн.} = 0$, то $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_{равн.}$; отсюда $\ln K_{равнов.} = \frac{-\Delta G}{RT}$;

так как $\ln = 2,3 \lg$; то $\lg K_{равн.} = \frac{-\Delta G(Дж)}{19,14 \cdot T}$,

(отсюда видна независимость константы равновесия от концентрации и давления).

Вспомним, что $\lg 1 = 0$. Если $\Delta G_T < 0$, то $\lg K > 0$, $K > 1$. Если $\Delta G_T > 0$, то $\lg K < 0$, $K < 1$. Значение константы всегда положительно (отрицательное значение – бессмыслица).

Эмпирическое правило. Если $K > 10^7$, реакция идет в прямом направлении и доходит до конца, $K < 10^{-7}$ – практически не идет, если в этом промежутке значений – находится в положении равновесия.

Все, что связано с константой равновесия относится к термодинамике, поэтому, пользуясь справочными данными свободной энергии ΔG можно исследовать:

- силу кислот и оснований по константе диссоциации ($K_{диссоц.}$), или показателю кислотности (K_a);
- устойчивость комплекса по константе нестойкости ($K_{нест.}$) и константе устойчивости ($K_{устойч.}$);
- произведение растворимости (ПР).

1.1.2 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В СИНТЕЗЕ

Электродные окислительно-восстановительные потенциалы – количественная характеристика окислительно-восстановительных свойств веществ

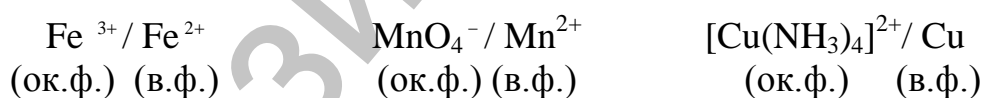
Качественные представления об относительной силе окислителей или восстановителей, основанные лишь на приобретенном опыте, далеко не всегда эффективны при анализе окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Как, например, выбрать

правильное направление ОВ-превращения, если возможны несколько вариантов, отличающихся глубиной окисления или восстановления элемента? А как поступить, если окислитель или восстановитель встретился нам впервые? Или, если при проведении эксперимента заведомо сильный окислитель «неожиданно» утрачивает свою окислительную способность? На эти и множество других подобных вопросов любой химик-профессионал без труда найдет ответ с помощью справочника, в котором приведены значения электродных потенциалов.

Электродные или ОВ-потенциалы характеризуют окислительно-восстановительные способности веществ с количественной стороны. Значения ОВ-потенциалов (E) (в некоторых изданиях ОВ-потенциал обозначают буквой «φ») сравнительно легко определяются экспериментально и широко представлены в учебниках общей и физической химии, а также в различных справочниках. Однако для успешной работы с этими количественными характеристиками необходимо учитывать ниже приведенные рекомендации.

Электродный потенциал характеризует окислительно-восстановительные свойства не какого-то одного вещества или частицы, а всей совокупности веществ, участвующих в полуреакции.

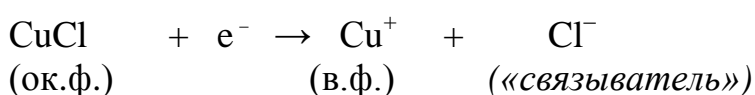
Главные компоненты полуреакции образуют сопряженную ОВ-пару, которая включает окисленную форму (ок. ф.) и восстановленную форму (в. ф.) одного и того же элемента.



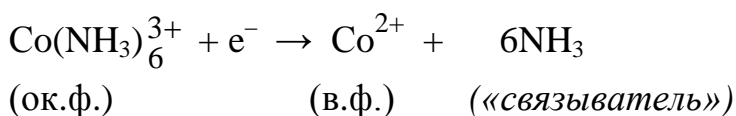
Кроме сопряженной пары в полуреакции могут участвовать частицы, условно называемые в дальнейшем «связывателями».

«Связывателями» назовем любые частицы, образующие с атомами сопряженной пары мало растворимые, мало диссоциированные или газообразные продукты.

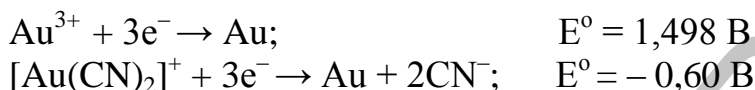
Например,



или:



Роль «связывателей», как видно из примеров, могут выполнять анионы, нейтральные молекулы, а также ионы среды H^+ и OH^- . Без учета «связывателей» нельзя правильно определить по справочникам значения ОВ-потенциалов. Присутствие «связывателей» может очень сильно изменить окислительно-восстановительные способности сопряженной пары. Так, известно, что металлическое золото – очень слабый восстановитель. Если же в полуреакции принимает участие CN^- -ион, то золото становится сильным восстановителем и легко окисляется даже кислородом воздуха.



Роль окислителя может выполнять только окисленная форма каждой пары.

Роль восстановителя присуща только восстановленной форме сопряженной пары.



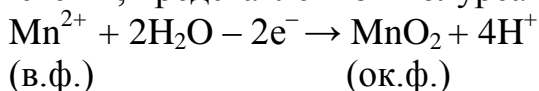
Совокупность всех веществ, участвующих в полуреакции, образует электрохимическую, или ОВ-систему. Не уяснив всех компонентов этой системы, нельзя правильно найти значение электродного потенциала E , который характеризует всю систему в целом, а не одну какую-то частицу.

Краткая запись « E окислителя» должна пониматься так: потенциал системы, выполняющей роль окислителя в данной реакции. Правильнее запись выполнять так: E (Ок.Ф./В.Ф.), например, E ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$). В числителе записывается окисленная форма.

Прежде чем обратиться к справочнику для поиска потенциала, нужно составить полуреакции окисления и восстановления, указав в них в виде реальных частиц (ок.ф.) и (в.ф.), а также «связыватели», если таковые принимают участие в ОВ-превращении.

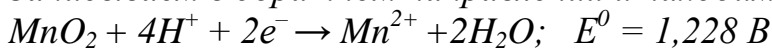
2. Все современные справочники дают значения потенциалов только для полуреакций восстановления, т.е. для перехода от (ок.ф.) к (в.ф.). Это означает, что окисленная форма в них показана слева, а восстановленная – справа. Если нужно найти ОВ-потенциал для полуреакции окисления, то мысленно (или записывают) полуреакцию наоборот.

Пример 1.2. Найти стандартный электродный потенциал (E^0) системы, представленной полуреакцией:



Решение.

Записываем в обратном направлении и находим E^0 :

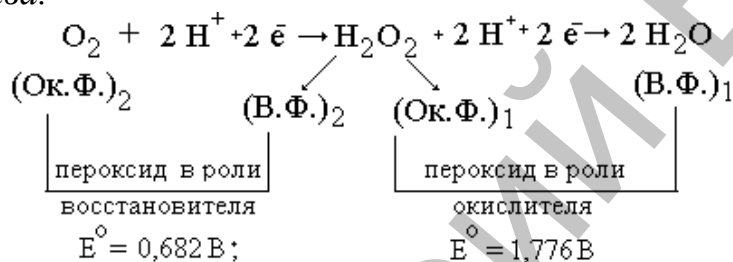


(ок.ф.)

(в.ф.)

Если же полуреакция неизвестна, а указана только роль вещества или частицы, то восстановитель ищем среди восстановленной формы справа, а окислитель – среди окисленной формы слева.

Например, если дано задание: *охарактеризовать количественно восстановительные свойства пероксида водорода в кислой среде*, то для характеристики восстановительных свойств находим в справочных таблицах левую полуреакцию: в ней H_2O_2 стоит *справа*.



Значение $E^0 = 0,682 \text{ В}$ указывает на сравнительно слабые восстановительные способности пероксида водорода.

Если же требуется оценить пероксид водорода как окислитель, находим его в левой части справочной таблицы.

Значение стандартного потенциала $1,776 \text{ В}$ говорит о сильных окислительных свойствах пероксида водорода в кислой среде.

Когда для одной и той же (в.ф.) или (ок.ф.), как в табл. 2.4, приводится несколько полуреакций, выбор одной из них делают на основе всех остальных условий задания.

Таблица 1.2

Стандартные потенциалы полуреакций с участием некоторых соединений азота

Полуреакция	$E^0, \text{В}$
$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,755
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,835
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,870
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957

Данные табл. 1.2 наглядно показывают, что не имеет смысла говорить об ОВ-потенциалах NO_3^- – группы или другой частицы. Электродный потенциал характеризует *всю совокупность участников полуреакции*.

3) В следующей рекомендации обратим внимание на то, что в справочных таблицах даны значения *стандартных* потенциалов E^0 , измеренных в водных растворах в стандартных условиях:

- при концентрациях (точнее активностях) компонентов в водном растворе, равных 1 моль/л (точнее 1 моль/кг H_2O);
- при парциальных давлениях газообразных веществ $1,01 \cdot 10^5$ Па, т.е. при нормальном атмосферном давлении;
- при температуре 298 К.

Если условия отличаются от стандартных, электродные потенциалы следует вычислять по формуле Нернста (см. ниже). В этом случае он называется реальным потенциалом ($E_{\text{реал.}}$).

Примечание. Все табличные значения стандартных потенциалов действительны лишь для водных сред. В неводных растворах значения ОВ-потенциалов будут иными. К реакциям термического разложения, идущим по ОВ-типу, стандартные E^0 также не применимы.

Реальные ОВ-потенциалы. Формула Нернста

ОВ-реакции проводят обычно в условиях, отличных от стандартных. Электродные потенциалы для таких условий называются *реальными* ОВ-потенциалами. Формула для их расчета предложена Нернстом.

$$E_{\text{реал.}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок.ф.}]^x \times [\text{связ.}]^y}{[\text{в.ф.}]^z \times [\text{связ.}]^m}$$

Где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/К моль; n – число электронов, участвующих в полуреакции; T – температура в шкале Кельвина; F – число Фарадея.

Под знаком натурального логарифма \ln указаны концентрации в моль/л (для точных расчетов указывают активности в моль/кг H_2O) окисленной формы (ок.ф.) элемента, восстановленной его формы (в.ф.) и «связывателей», если таковые принимают участие в полуреакции. Показатели степени x , y , z , m равны коэффициентам в соответствующей полуреакции (связыватель в формуле часто не показывают; его подразумевают в составе окисленной и восстановленной формы).

Если перейти от натурального логарифма к десятичному (делением на 2,3), подставить значения констант F и R , то для стандартной температуры 289 К формула принимает более удобный для практических расчетов вид:

$$E_{\text{реал.}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[(\text{ок.ф.})]^x \times [\text{связ.}]^y}{[(\text{в.ф.})]^z \times [(\text{связ.})]^m}$$

Анализ формулы Нернста позволяет предсказать влияние

условий на изменение реального потенциала, а следовательно, и окислительно-восстановительные свойства ОВ-систем.

Влияние температуры. Это влияние может быть неоднозначным. Казалось бы, чем выше T , тем больше значение потенциала. В большинстве случаев $E_{\text{реал.}}$ при уменьшении температуры изменяется незначительно. Действительно, при 400 К (более высокая температура в водных растворах редко достигается). Температура по сравнению со стандартной возросла в 1,33 раза (400/298). Приняв $n = 2$, а (ок.ф.)/(в.ф.) = 10^3 , получаем:

$$E_{298} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^3 = E^0 + 0,09(B)$$

$$E_{400} = E^0 + \frac{0,059 \times 1,33}{2} \lg 10^3 = E^0 + 0,119(B)$$

Таким образом, возрастание потенциала при максимальном повышении температуры составило всего около трех сотых вольта.

$$E_{400} - E_{298} = 0,119 - 0,09 = 0,029 (B).$$

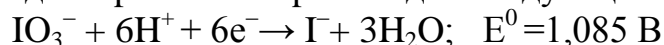
Влияние концентрации на значение реальных потенциалов. Из уравнения Нернста следует, что увеличение реального ОВ-потенциала будет наблюдаться с ростом концентрации [(ок.ф.)] и падением концентрации [(в.ф.)]. Уменьшение значений $E_{\text{реал.}}$ потребует, напротив, падения [(ок.ф.)] и роста [(в.ф.)]. Поскольку значения концентраций стоят в формуле Нернста под знаком логарифма, существенные ($\Delta E > 0,2B$) изменения ОВ-потенциалов при изменении концентраций участников полуреакции возможны в двух случаях:

- если концентрация вещества или частицы в водном растворе меняется в 10^9 раз (т.е. в сотни тысячи раз и более), что наблюдается или при выделении газа из горячего раствора или при выпадении в осадок (ок.ф.) или (в.ф.), или при образовании мало-диссоциированного комплекса, в состав которого входят или окисленная или восстановленная формы элемента;

- если в уравнении полуреакции перед [(ок.ф.)], или [(в.ф.)], или «связывателем» стоит большой коэффициент, который в формуле Нернста становится показателем степени. Чаще всего большие коэффициенты встречаются у связывателей, особенно у ионов среды H^+ и OH^- .

Рассмотрим пример, иллюстрирующий вторую из выше-указанных ситуаций.

Пример 1.3. Как изменится значение ОВ – потенциала при переходе от $pH = 3$ к $pH = 6$ для следующей системы?



Решение.

1) При $\text{pH} = 3$: $\lg [\text{H}^+] = -3$; $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л.

Остальные концентрации для упрощения расчетов будем считать стандартными.

$$E'_{\text{реал.}} = 1,085 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{I}^-]}; \text{ так как } \lg 1 = 0, \text{ то:}$$

$$E'_{\text{реал.}} = 1,085 + 0,01 \cdot \lg [10^{-3}]^6 = 1,085 - 0,18 (\text{В})$$

2) При $\text{pH} = 6$: $\lg [\text{H}^+] = -6$; $[\text{H}^+] = 10^{-6}$ моль/л.

$$E''_{\text{реал.}} = 1,085 + 0,01 \cdot \lg [10^{-6}]^6 = 1,085 - 0,36 (\text{В})$$

Из полученных значений видно, что при меньшей концентрации ионов водорода ($\text{pH} = 6$) реальный потенциал падает по сравнению со стандартным сильнее, чем при $\text{pH} = 3$.

Определение направлений ОВ-реакций на основе электродных потенциалов

Окислительно-восстановительные реакции всегда включают две полуреакции, каждая из которых идет не самопроизвольно, а в паре с другой полуреакцией. Количественной характеристикой ОВ-реакции является уже не сам электродный потенциал, а разность потенциалов, характеризующих полуреакцию системы окислителя и полуреакцию системы восстановителя. Эта разность называется электродвижущей силой реакции – ЭДС.

$$\text{ЭДС} = \Delta E = (E_{\text{ок.}} - E_{\text{вос.}}),$$

где $E_{\text{ок.}}$ – потенциал окислителя, $E_{\text{вос.}}$ – потенциал восстановителя.

Величина ЭДС (ΔE) связана с изменением свободной энергии Гиббса, или изобарно-изометрическим потенциалом, следующим уравнением:

$$\Delta G = -nF\Delta E,$$

где n – число электронов, участвующих ОВ-реакции. F – число Фарадея.

Приведенная формула показывает, что знаки ΔG и ΔE противоположны. Отсюда следует:

Если	$\Delta G < 0$	}	ОВ-реакция протекает преимущественно в прямом направлении (т.е. слева направо);
то	$\Delta E > 0$		
Если	$\Delta G > 0$	}	преобладает обратное направление.
то	$\Delta E < 0$		

Итак, для определения направления ОВ-реакции, находят разность потенциалов окислителя и восстановителя. Положительное значение этой разности является условием осуществимости указанного ОВ-превращения.

Другими словами, ОВ-реакция протекает в том случае, если алгебраическое значение электродного потенциала системы окислителя больше значения потенциала системы восстановителя. На использовании этой закономерности основаны подходы к определению направления реакции, выбора окислителя или восстановителя.

1.1.3 УЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В СИНТЕЗЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химические реакции протекают с различными скоростями. Скоростью реакции называется число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (в случае гомогенной реакции) или на единицу поверхности раздела фаз (в случае гетерогенной реакции). В элементарном акте могут принимать участие одна, две или три молекулы. По этому признаку различают одномолекулярные, двумолекулярные и трехмолекулярные. Для двумолекулярной реакции



скорость реакции выражается в виде следующего кинетического уравнения:

$$V = k C_A C_B,$$

где V – скорость реакции; C_A и C_B – концентрации реагентов A и B . Коэффициент пропорциональности k – константа скорости реакции.

Термодинамически выгодные реакции протекают в направлении уменьшения свободной энергии системы: $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$. Это означает, что продукты реакции должны быть более стабильными, чем исходные вещества ($\Delta G_{\text{прод.}} - \Delta G_{\text{исход.}} < 0$). *Стабильность* – термодинамическое понятие, характеризующее уровень внутренней энергии вещества. Более стабильными являются соединения с более прочными связями и (или) меньшей упорядоченностью структуры.

В обычных условиях спонтанный переход менее стабильных соединений в более стабильные, как правило, не происходит. Для того чтобы реакция началась, необходима энергия активации, обеспечивающая ослабление связей и преодоление пространственных препятствий при подходе реагента к реакционному центру. Состояние системы, при котором ее энергия достаточна для

спонтанного протекания реакции, называется *переходным состоянием*, или *активированным комплексом*.

Если графически изобразить изменение энергии на пути от исходных веществ к продуктам реакции, получим *энергетическую диаграмму* (рис. 1.1).

Какую информацию можно извлечь из энергетической диаграммы? Простейшая диаграмма соответствует одностадийной реакции (А). Для двухстадийного процесса на графике (Б) появляется минимум, отвечающий *промежуточному продукту* реакции. Трехстадийная реакция имеет два минимума и т.д. Расстояние от минимума до максимума характеризует *энергию активации*, *энергетический барьер* данной стадии.

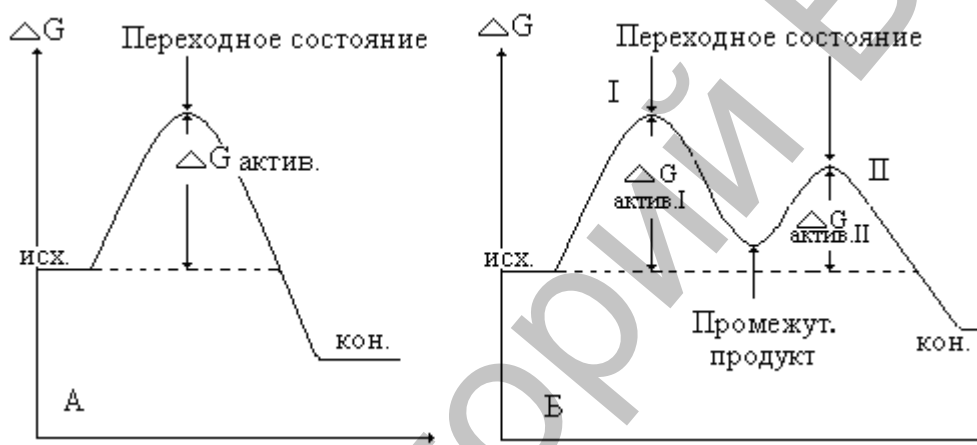


Рис. 1.1. Энергетические диаграммы реакций.

Чем выше энергетический барьер, тем меньшее число молекул могут его преодолеть, тем ниже вероятность протекания процесса. Поскольку скорость реакции определяется числом элементарных актов взаимодействия в единицу времени, меньшей вероятности соответствует *меньшая скорость* реакции. Любая последовательность событий проходит со скоростью, не превышающей скорость самого медленного из них. Поэтому скорость многостадийной реакции определяется самой медленной стадией, имеющей наибольшую энергию активации. Эта стадия называется *ключевой*, или *лимитирующей*, или *скорость-определяющей*.

Энергетические барьеры ограничивают протекание реакций. Из-за этого многие реакции в принципе возможные с $\Delta G < 0$ задерживаются или практически не протекают. Кроме энергии активации важным условием осуществления химической реакции является ориентация молекул в момент столкновения. Вероятность надлежащей ориентации при столкновении характеризуется энтропией активации ΔS_a . Зависимость скорости реакции от температуры, энергии активации и энтропии активации определяется следующим выражением для константы скорости реакции:

$$k = Ze^{\frac{-E_a}{RT}} e^{\frac{\Delta S_a}{R}},$$

где Z – в первом приближении общее число столкновений между молекулами в секунду, T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; e – основание натуральных логарифмов. Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь достаточную энергию взаимодействия, пропорциональна $e^{\frac{-E_a}{RT}}$. Вероятность же их нужной ориентации в момент соударения пропорциональна $e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$.

Скоростью процессов можно управлять, изменяя условия их проведения: температуру, растворитель, концентрацию реагентов, присутствие катализатора (внешние факторы). Но даже в одинаковых условиях различные по структуре субстраты реагируют с разной скоростью, т.е. имеют различную *реакционную способность*.

При получении органических соединений важно уметь создавать условия для селективности процесса, так как в реакции конкурирует несколько механизмов реакции с образованием как целевых, так и побочных продуктов. *Реакции идут через наиболее стабильные промежуточные частицы.*

Механизм реакции это подробное описание хода реакции, пути превращения исходных веществ в конечные продукты. Для самого общего описания механизма реакции следует указать:

- характер разрыва связей;
- число простейших, элементарных стадии процесса и их относительные скорости;
- тип и относительную стабильность промежуточных продуктов реакции;
- число частиц, участвующих в самой медленной стадии.

Реакционная способность, характеризующая активность вещества, является *кинетическим понятием*. Она определяется энергией активации ключевой стадии данной конкретной реакции в данных условиях.

Количественной мерой реакционной способности веществ считают относительные константы скоростей в ряде однотипных реакций. Нельзя сравнивать реакционную способность веществ без указания, о какой именно реакции и в каких конкретных условиях идет речь. Однозначного соответствия между кинетической характеристикой вещества (*реакционной способностью*) и его термодинамической характеристикой (*стабильностью*) не существует: вещество может быть термодинамически стабильным, но иметь высокую реакционную способность по отношению к другому веществу в определенных условиях. Термодинамически нестабиль-

ные вещества в обычных условиях, как правило, характеризуются высокой реакционной способностью, но изменением условий их химическую активность можно значительно уменьшить.

Какой из факторов – термодинамический или кинетический – более важен в определении направления процессов?

Рассмотрим случай, представленный на рис. 1.2. Исходная система может реагировать двумя путями: путь I приводит к более стабильным продуктам, но через более высокий энергетический барьер, путь II ведет к менее стабильным веществам, но требует меньшей энергии активации. По какому из этих путей будет преимущественно протекать реакция?

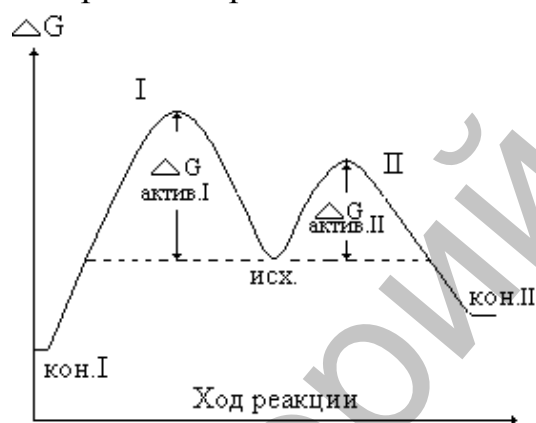


Рис. 1.2. Энергетическая диаграмма двух реакций.

Ответ зависит от того, являются ли обратимыми протекающие реакции. Если реакции практически *необратимы*, то при умеренных температурах будет преобладать реакция с меньшей энергией активации. Она проходит с большей скоростью, и за данный отрезок времени большая часть исходных веществ успевает превратиться в конечные продукты II. Этот случай называют кинетически контролируемым, а о реакции говорят, что она подчиняется *кинетическому контролю*: фактор скорости здесь важнее.

При высоких температурах увеличивается вероятность протекания реакции по пути I с более высоким энергетическим барьером. Если же реакции I и II обратимы, или реакция II может непосредственно превращаться в более стабильный конечный продукт I (кон. I), а длительность реакции достаточна для установления равновесия, то в продуктах реакции будет преобладать более стабильный (кон. I). Реакция подчиняется *термодинамическому контролю*, в данном случае важнее – термодинамический фактор.

Например, сульфирование нафталина при 60°C приводит к α-нафталинсульфоокислоте через более выгодное, чем для β-замещения, переходное состояние (меньшая энергия активации, кинетический контроль). При 160°C основным продуктом реакции становится β-нафталинсульфоокислота (термодинамический

контроль). Важно подчеркнуть, что реакция сульфирования – *обратима*. Нитрование и галогенирование нафталина проходят преимущественно по α -положению даже при высокой температуре, т.к. они необратимы, управляются кинетически.

Направления термодинамически контролируемых реакций можно предсказать, рассчитав по известной формуле свободную энергию образования возможных конечных продуктов реакции или же качественно оценив их термодинамическую стабильность.

Как предсказать направления кинетически контролируемых реакций? Ведь для этого нужно знать относительную высоту энергетических барьеров различных направлений процесса, т.е. энергии активации. Существуют расчетные методы определения энергии активации, но математический аппарат таких расчетов сложен и используется, в основном, в теоретических работах. Можно ли дать хотя бы примерную оценку энергий активации, не прибегая к расчетам?

Один из подходов к решению этой проблемы основан на следующих рассуждениях.

- Энергия активации характеризует уровень свободной энергии переходного состояния (точки максимума), т.е. *термодинамическую стабильность переходного состояния*.

- Переходное состояние имеет практически нулевое время жизни, структуру его нельзя изучить экспериментальными методами. В качестве модели переходного состояния двухстадийных реакций принимается промежуточный продукт реакции (*интермедият*), близкий по структуре и энергии к переходному состоянию.

- Структура важнейших промежуточных частиц и факторы, влияющие на их стабильность, известны достаточно хорошо и легко предсказываются на основе простейших теоретических представлений.

Таким образом, кинетический подход к определению направлений реакций можно в первом приближении, свести к *оценке термодинамической стабильности активных промежуточных частиц (карбокатионов, карбоанионов, свободных радикалов)*, возникающих на ключевой стадии многостадийных реакций.

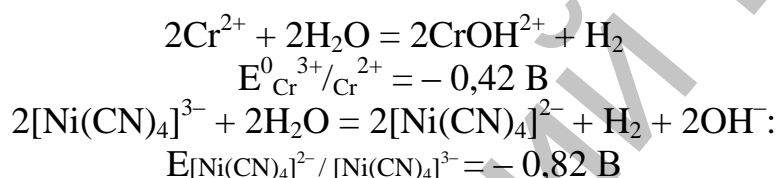
1.1.4 ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В водном растворе проводят синтез на основе различных реакций: окислительно-восстановительных, обмена, соединения, в том числе, комплексообразования.

Обменные реакции протекают в растворе с достаточно большой скоростью вследствие высокой степени диспергирова-

ния и незаторможенной диффузии. Например, при сливании растворов хлорида бария и сульфата натрия сразу выпадает осадок. Для ряда окислительно-восстановительных реакций и реакций с участием малорастворимых веществ необходимо учитывать возможность одновременного протекания процессов гидролиза, образования аквакомплексов, окисления и восстановления водой.

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



И наоборот, вода окисляется под действием сильных окислителей, таких как, например, KMnO_4 :

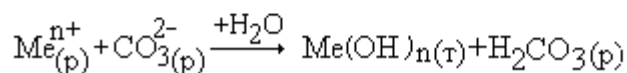
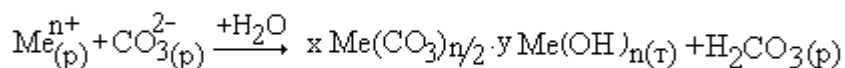
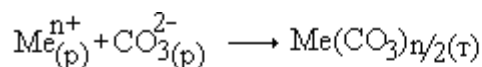


Различие окислительно-восстановительных потенциалов определяет только термодинамическую возможность протекания реакции. Окислительно-восстановительные реакции с участием воды идут с разными скоростями. Продукты взаимодействия H_2O и KMnO_4 , например, осадок диоксида марганца, можно обнаружить после достаточно длительного времени.

Осложнения вследствие гидролиза. Так как некоторые реагенты подвергаются в водном растворе гидролизу, получить ряд средних солей трудно или невозможно. При этом образуются или примеси труднорастворимых основных солей, или, вообще, основные соли или гидроксиды металлов. В синтезе для предотвращения гидролиза раствор подкисляют (гидролиз по катиону) или подщелачивают (гидролиз по аниону) раствора. Однако это не всегда приводит к нужному результату. При гидролизе могут образоваться продукты разного состава, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимого из них, поэтому не всегда возможно предсказать состав реальных осадков.

Если гидролизу подвергаются оба исходных вещества (одна соль гидролизует по катиону, другая по аниону) синтез еще более осложняется. Совместный гидролиз в этом случае может вес-

ти к образованию малорастворимых основных солей, даже гидроксидов металлов. Например, при проведении осаждения карбонатов могут протекать процессы по схемам:

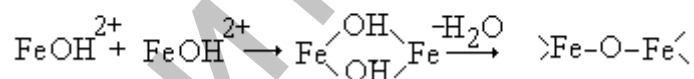
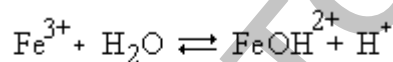


В водном растворе нельзя получить сульфиды алюминия и хрома из-за совместного гидролиза катиона и аниона.

По обменной реакции в водном растворе образуются средние карбонаты только немногих металлов – такие, как карбонат щелочноземельных металлов, магния, железа (II), марганца (II).

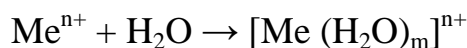
Если совместный гидролиз в принципе можно предотвратить, то для этого необходимо тщательно выбрать условия проведения реакций: природу растворителя, концентрацию растворов, pH раствора и температуру, порядок сливания.

В случае гидролиза солей с многозарядными катионами (гидролиз по катиону) продукты гидролиза могут вовлекаться в процессы полимеризации и поликонденсации, как в случае солей железа:



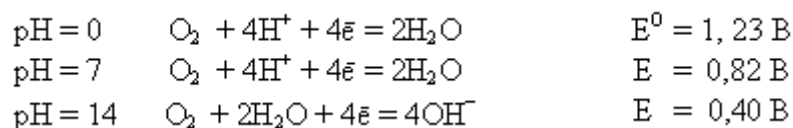
Образующиеся при этом продукты мало растворимы не только в воде, но и в кислотах. В этом случае предотвратить гидролиз нужно не добавлением кислоты после образования осадка, а при растворении соли железа в заранее «подкисленной воде».

Осложнения вследствие образования аквакомплексов. В водном растворе невозможно получить большое число безводных солей, таких как NiCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 и др., вследствие образования прочных аквакомплексов:



Осложнения вследствие взаимодействия реагентов с веществами воздуха. При получении вещества на воздухе необходимо помнить об окислительной способности кислорода и возможности взаимодействия с углекислым газом.

Кислород обладает достаточно сильной окисляющей способностью:

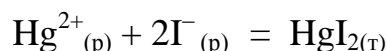


Он окисляет растворенные в воде соединения Fe (II), Cr (II), V(II, III), Mn (II).

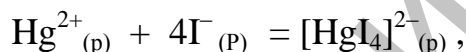
Осложнения вследствие комплексообразования.

В случае склонности к комплексообразованию важно строго соблюдать стехиометрическое соотношение реагентов, так как при избытке реагентов образуются комплексные соединения.

Например, в реакции:

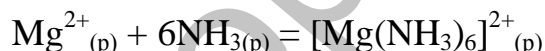


при избытке ионов I⁻ в растворе может идти реакция комплексообразования:



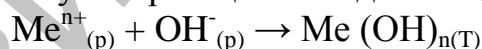
Прогнозировать такие процессы можно, учитывая устойчивость координационных ионов. В данном случае устойчивость достаточно большая (константа нестойкости ионов $[HgI_4]^{2-}$ (равна $1,5 \cdot 10^{-30}$).

Реакция:

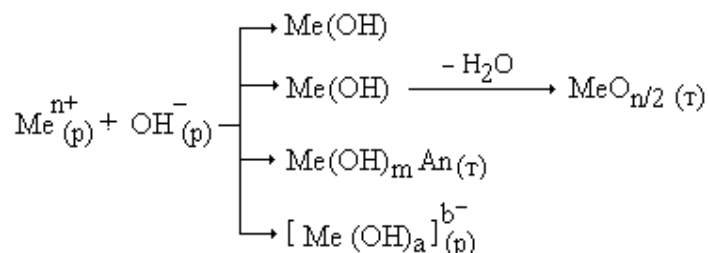


не идет (константа нестойкости иона $[Mg(NH_3)_6]^{2+}$ равна $2 \cdot 10^3$).

Особенности реакций образования малорастворимых гидроксидов. Для осаждения малорастворимых гидроксидов металлов используется реакция осаждения щелочью:



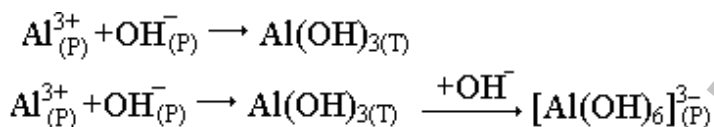
При низком значении ПР гидроксида, возможно его количественное осаждение. Этот процесс может осложняться образованием малорастворимых основных солей, растворимых гидроксокомплексов, а также образованием оксидов металлов вследствие склонности некоторых гидроксидов к дегидратации уже в водном растворе. При осаждении щелочью возможно протекание химических реакций:



Для предотвращения выпадения в осадок основных солей следует обеспечить формирование гидроксида в щелочной среде.

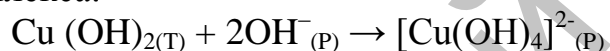
Для этого используют избыток щелочи и определенный порядок сливания растворов – раствор соли металла приливают к раствору щелочи.

Этот способ нельзя использовать для получения гидроксидов металлов, способных к образованию гидроксокомплексов. Например, при сливании растворов соли алюминия и щелочи возможны реакции:



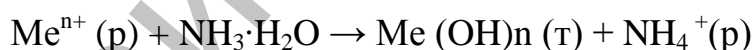
В качестве осадителя рекомендуется раствор аммиака. Аммиачные комплексы алюминия в растворе не образуются.

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



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

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



и накопления в растворе ионов NH_4^{+} концентрация гидроксид-ионов понижается. По этой причине нельзя количественно осадить с помощью аммиака гидроксид магния. Раствор аммиака не пригоден для тех металлов, с которыми он образует аминокомплексы – медь, никель, кобальт. Дополнительная сложность – выпадение основных солей.

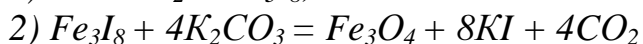
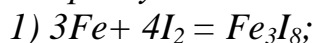
Возможность использования аммиака оценивается с позиций анализа ПР гидроксида, константы диссоциации аммиака, константы нестойкости аминокомплекса, а также сравнительной растворимости основных солей, которые могут выпасть в осадок при осаждении.

1.2 РАСЧЕТЫ В СИНТЕЗЕ

Описание получения вещества называется методикой или прописью. Методика включает этапы, условия, количественные данные исходных веществ, иногда оборудование.

Для примера приведем пропись получения иодистого калия из известного химикам пособия: «Чистые химические вещества» (Карякин, Ю. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – 4-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1974.– 408с.).

«Иодистый калий можно получить, разлагая иодное железо раствором углекислого калия.



В колбу емкостью 250 вносят 9,5 г железных опилок, с массовой долей примеси 0,15, 50 мл воды и прибавляют (под тягой) 25 г иода при частом взбалтывании. Смесь слегка нагревают до полного растворения иода; раствор имеет темно-желтый или зеленый цвет.

Слитую с избытка железных опилок жидкость нагревают до кипения и вливают в кипящий раствор 17 г технического карбоната калия в 50 мл воды. Полученную густую смесь переливают в фарфоровую чашку и нагревают дальше. По мере осаждения Fe_3O_4 эта смесь становится жидкой. Отфильтрованная проба должна быть бесцветной и не содержать железа (проба раствора с NH_4OH не должна давать бурого осадка $Fe(OH)_3$); в противном случае к раствору добавляют еще немного K_2CO_3 . Смесь фильтруют, осадок Fe_3O_4 промывают, соединяя промывные воды с фильтратом. Фильтрат нагревают до сильного кипения, снова фильтруют, упаривают до образования кристаллической пленки и медленно кристаллизуют (начала в теплом месте, затем на холоде). Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают малым количеством ледяной воды. Промывные воды соединяют с маточным раствором и упаривают до получения кристаллов. Получите по этой методике 4 г иодида калия.

Выход 25–30 г, 75–90 % (по иоду)».

Из анализа методики видно, что необходимо будет выполнить следующие операции: взвешивание, растворение, перемешивание, нагревание и кипячение, фильтрование с промыванием осадка, кристаллизацию (упаривание с последующим охлаждением). Каждая операция выполняется в соответствующей посуде и при указанных в прописи условиях. Посуду необходимо подбирать исполнителю синтеза, зная, например, что упаривание проводят в фарфоровой выпарительной чашке и др. Для этого необходимо изучить операции и посуду для их выполнения.

Необходимо также научиться при анализе прописи выделять этапы синтеза. Так, на примере этой прописи видно, что этап подготовки к синтезу заключается во взвешивании исходных реагентов – железа и иода, растворение их, а вот нагревание (усло-

вие реакции) уже относится к этапу проведения реакции, здесь их две. Вторая реакция ведет к гидролизу иодида железа. Дальнейшие действия относятся к выделению иодида калия из реакционной массы: фильтрование проводится для отделения оксида железа, упаривание и охлаждение – для кристаллизации иодида калия из раствора, отделение иодида калия на воронке Бюхнера.

Так как в синтезе часто используются растворы, необходимо овладеть умениями расчетов по приготовлению растворов.

1.2.1 РАСЧЕТЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

Расчеты для приготовления насыщенных растворов

В практике синтеза часто необходимо готовить насыщенные растворы. Рассмотрим алгоритм расчета.

Пример 1.4. Приготовить 20 мл насыщенного раствора хлорида кальция.

Решение (алгоритм).

Что сделать?	Действия
Дано: $V(\text{нас. р-ра}) = 20 \text{ мл}$	Найти: $m(\text{соли})$ г; m г ($V_{\text{мл}}$) воды
1. По справочнику найти коэффициент растворимости K_s (CaCl_2) при 20°C	$K_s (\text{CaCl}_2) = 74,5$ г
2. Вычислить $W(\text{CaCl}_2)$ в насыщенном растворе	$W = 74,5/174,5 = 0,427 = 0,43$
3. По справочнику раствор (CaCl_2) с $W = 0,43$ имеет плотность →	$\rho = 1,43 \text{ г/мл}$
4. m (насыщенного раствора) = $V(\text{р-ра}) \cdot \rho(\text{р-ра})$	$m(\text{р-ра}) = 20 \cdot 1,43 = 28,6 \text{ (г)}$
5. $m(\text{CaCl}_2) = m(\text{р-ра}) \cdot W(\text{CaCl}_2)$	$m(\text{соли}) = 28,6 \cdot 0,427 = 12,21 \text{ (г)}$
6. $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{CaCl}_2)$	$m(\text{H}_2\text{O}) = 28,6 - 12,21 = 16,39 \text{ (г)}$
7. Если хлорид кальция берется в виде кристаллогидрата (кр-г): $(\text{CaCl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то следует сделать пересчет: $n(\text{CaCl}_2) = n(\text{кр-г});$ $n(\text{CaCl}_2) = m(\text{CaCl}_2) / M(\text{CaCl}_2)$ $m(\text{кр-г}) = n(\text{кр-г}) \cdot M(\text{кр-г})$	$n(\text{CaCl}_2) = 12,21 \text{ г} / 111 \text{ г/моль} = 0,11 \text{ моль}$ $m(\text{кр-г}) = 0,11 \text{ моль} \cdot 219 \text{ г/моль} = 24,09 \text{ г}$

8. масса (H_2O) для растворения кр-г: $m(\text{нас. р-ра}) - m(\text{кр-г}) = m(H_2O)$	$m(H_2O) + 28,6 - 24,09 = 4,5(\text{ г})$
--	---

Ответ: для приготовления 20 мл насыщенного раствора $CaCl_2$ следует взять 12,21 г безводной соли и 16,4 мл воды, или 24,09 г ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) и 4,5 мл H_2O .

Расчет для приготовления растворов с концентрацией «С» или массовой долей «W» из чистого вещества

Пример 1.5. Приготовить раствор с массовой долей кислоты $W = 0,09$ из ледяной уксусной кислоты. Ледяной называют безводную кислоту т.к. она замерзает в льдоподобную массу при $+17^\circ C$. Если в задании не указан объем, его выбирают условно.

Расчеты по приготовлению растворов удобно визуализировать рисунком. Этот метод называется метод «стаканчиков». На основании рисунка составляются алгебраические уравнения. При этом имеет смысл ввести четкие обозначения.

Приняты следующие обозначения:
раствор – «р-р», растворенное вещество – «р.в.», растворитель – «р-ль».

Дано:

Пусть надо приготовить

$V(\text{р-ра укс.к-ты}) = 100\text{мл}$

Справочные данные:

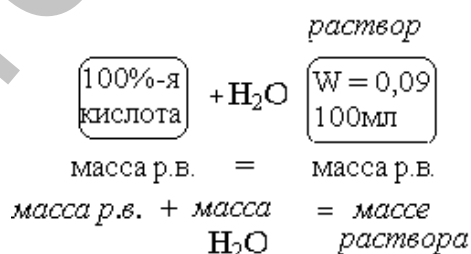
$\rho(\text{лед. к-ты}) = 1,050\text{г/мл}$

$W(\text{укс.к-ты разб.}) = 0,09$

$\rho(\text{р-ра } CH_3COOH) = 1,011\text{ г/мл}$

Найти: $V(\text{ледяной к-ты})$,

$V(\text{воды})$



Решение

1. Масса раствора разбавленной кислоты:

$$m(\text{р-ра}) = V \times \rho(\text{р-ра}) = 100 \times 1,011 = 101,1(\text{г}).$$

2. Масса растворенного вещества в разбавленном растворе:

$$m(\text{р.в.}) = m(\text{р.в.}) \times \rho(\text{р-ра}) \times W(\text{р.в.}) = 101,1 \times 0,09 \approx 9,1(\text{г})$$

$$m(\text{р.в. в разбавленном растворе}) = m(\text{ледяной } CH_3COOH) = 9,1(\text{г})$$

3. Объем ледяной уксусной кислоты:

$$V(\text{лед. ук. к-ты}) = 9,1/1,05 \approx 8,7(\text{мл})$$

4. Масса воды:

$$m(\text{воды}) = 101,1 - 9,1 = 92(\text{г})$$

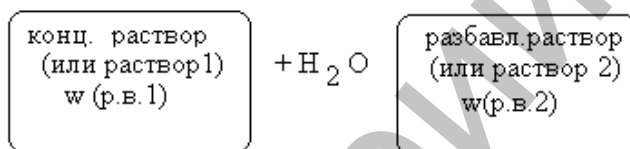
Ответ: к 8,7л «ледяной» уксусной кислоты следует добавить 92 мл воды.

Практически: 8,7 мл «ледяной» уксусной кислоты развести водой до объема 100 мл в мерной колбе.

Расчет для приготовления разбавленных растворов из более концентрированных

Рекомендуется использовать при расчетах следующие методические приемы:

- провести четкую индексацию данных: концентрация концентрированного раствора – C (конц.); концентрация разбавленного – C (разб.) или нумерацию, при этом раствор, из которого готовят, удобно обозначить как первый, а раствор, который готовят – вторым;
- учесть, что количество вещества и его масса при разбавлении не изменяются:



$$\text{масса растворенного в-ва 1} = \text{массе растворенного в-ва 2}$$

$$\text{масса раствора 1} + \text{масса воды} = \text{массе раствора 2}$$

$$n(\text{р.в.2}) = n(\text{р.в.1}) ; \text{при подстановке значений получаем}$$

$$C(\text{р.в.2}) \cdot V(\text{р-ра 2.}) = C(\text{р.в. 1}) \cdot V(\text{р-ра 1})$$

или

$$m(\text{р-ра2}) \cdot W(\text{р.в.2}) = m(\text{р-ра1}) \cdot W(\text{р.в.1})$$

Пример 1.6. Приготовить 10 мл раствора с концентрацией H_2SO_4 равной $C = 2$ моль/л) из продажного реактива.

Решение

Массовая доля серной кислоты в продажном реактиве находится в диапазоне $W = 0,936 - 0,956$. При неправильном хранении вследствие гигроскопичности H_2SO_4 ее концентрация падает. Поэтому перед работой следует уточнить концентрацию кислоты путем измерения ее плотности.

Дано: $V(\text{разб.}) = 10$ мл

$C(\text{разб.}) = 2$ моль/л

Найти: $V(\text{конц.})$

1. Пусть измерение плотности показало:

$$\rho(\text{концентрированного р-ра}) = 1,824 \text{ г/мл}$$

2. По справочнику: этой плотности соответствует $W = 0,92$; $C = 17,11$ моль/л

3. $V(\text{конц.}) = V(\text{разб.}) \cdot C(\text{разб.}) / C(\text{конц.})$;
 $V_{\text{конц.}} = (0,010 \text{ л} \cdot 2 \text{ моль/л}) / 17,11 \text{ моль/л} \approx 1,17 \text{ мл}$.
 4. $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{разб. р-ра}) - m(\text{конц. р-ра})$
 $m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{разб.}) \cdot \rho(\text{разб.}) - V(\text{конц.}) \cdot \rho(\text{конц.})$
 $m(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ мл} \cdot 1,120 \text{ г/мл} - 1,17 \text{ мл} \cdot 1,824 \text{ г/мл} \approx 9,1 \text{ г}$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 9,1 \text{ мл}$
 Ответ: следует к 9,1 мл H_2O добавить 1,17 мл концентрированной H_2SO_4 .

Последовательность практических действий:

1. В мерную посуду отмерить половину объема воды.
2. Отмерить 1,2 мл концентрированной серной кислоты.
3. Добавить ее в воду, перемешать смесь.
4. Довести объем остатком воды до 10 мл.

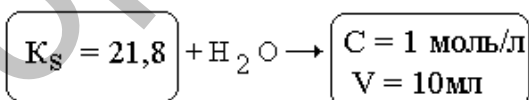
Примечание. Если рассчитать $V(\text{H}_2\text{O})$ по разности объемов, получаем:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V_{\text{разб.}} - V_{\text{конц.}} = 10 \text{ мл} - 1,16 \text{ мл} = 8,84 \text{ мл}$$

Ошибка: $\Delta V = 0,17 \text{ мл}$, что допустимо только при приготовлении вспомогательных растворов.

Пример 1.7. Приготовить 10 мл раствора карбоната натрия ($C = 1 \text{ моль/л}$) из насыщенного раствора.

Дано: $V(\text{разб.}) = 10 \text{ мл}$
 $C(\text{разб.}) = 1 \text{ моль/л}$
 $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}$



Найти: $V(\text{нас. р-ра})$, $V(\text{H}_2\text{O})$

Решение

1. По справочнику найти коэффициент растворимости карбоната натрия и плотность раствора с концентрацией 1 моль/л:

$$K_s(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 21,8 \text{ г} / 100 \text{ г}(\text{H}_2\text{O}); \rho(\text{разб. р-ра}) = 1,091 \text{ г/мл}$$

2. Определить массу растворенного вещества в разбавленном растворе: $m(\text{р.в. в разб. р-ре}) = n \times M = V(\text{разб.}) \times C(\text{разб.}) \times M(\text{р.в.}) = 0,010 \text{ л} \times 1 \text{ моль/л} \times 106 \text{ г/моль} = 1,06 \text{ г}$

3. Перевести коэффициент растворимости в массовую долю: $W(\text{р.в. нас.}) = K_s / (100 + K_s) = 21,8 / 121,8 = 0,18$.

4. При разбавлении массы растворенных веществ не меняются, поэтому: $m(\text{р.в. в разб. р-ре}) = m(\text{р.в. в нас. р-ре}) = 1,06 \text{ г}$.

5. Плотность, найденная по значению массовой доли в справочнике равна: $\rho(\text{нас. р-ра}) = 1,190 \text{ г/мл}$

6. Масса насыщенного раствора = $m(\text{р.в.}) / W(\text{р.в. нас.}) = 1,06 / 0,18 = 5,9 \text{ (г)}$

7. $V_{\text{нас. р-ра}} = m (\text{нас. р-ра}) / \rho (\text{нас. р-ра}) = 5,9/1,19 = 4,96 (\text{мл}) \approx (5\text{мл})$.

Приготовление: отмерить 5 мл насыщенного раствора и разбавить его водой до 10 мл.

Расчет по приготовлению раствора из кристаллогидрата

Пример 1.8. Для проведения колориметрического анализа необходимо приготовить раствор с массовой долей сульфата меди 20% (0,2) из кристаллогидрата пентагидрата сульфата меди.

Решение

Пусть необходимо приготовить 50 мл раствора.

1. По справочнику найти плотность 20%-ного раствора. Плотность равна 1,06 г/мл.
2. Масса раствора равна $= 50 \text{ г} \times 1,06 \text{ г/мл} = 53 \text{ г}$.
3. Масса растворенного сульфата меди в нем $= 53 \times 0,2 = 10,6 (\text{г})$.
4. Провести перерасчет на кристаллогидрат по стехиометрической схеме



можно тремя способами:

а) используя понятие количества вещества:

– из схемы видно, что количество вещества кристаллогидрата равно количеству вещества безводной соли $= m/M = 10,6/160 = 0,067 (\text{моль})$.

– отсюда масса кристаллогидрата $= m \times M = 0,067 \times 250 = 16,75 (\text{г})$;

б) используя понятие массовой доли:

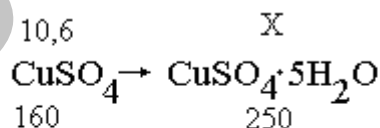
– определить массовую долю безводного вещества в кристаллогидрате:

$$W(\text{CuSO}_4) = M(\text{CuSO}_4) / M(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) = 160/250 = 0,64$$

– определить массу кристаллогидрата

$$m(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) = m(\text{CuSO}_4) / W(\text{CuSO}_4) = 10,6 (\text{г})$$

в) используя массовую пропорцию:



$$\frac{10,6}{160} = \frac{X}{250}; \quad x = 250 \cdot 10,6 / 160 = 16,6 (\text{г})$$

5. Масса воды равна разности массы раствора и массы кристаллогидрата: $53 - 16,6 = 36,4 (\text{г})$, т.е. 36,4 мл

Практически: отвесить необходимое количество кристаллогидрата, растворить в небольшом количестве воды и довести объем до 50 мл.

Иногда, если данные даны в массовых долях или процентном содержании, удобно использовать «правило креста». Сущность его в следующем. Слева записывают содержание растворенного вещества в % (или в массовой доле). В середине – процентное содержание (массовую долю) растворенного вещества в растворе, который следует приготовить. Справа записывают разность между большим и меньшим значением по диагонали (кресту). Полученные при вычитании данные означают массовые соотношения исходных растворов. Если участвует вода, то содержание растворенного вещества в ней принимают за 0. Если участвует кристаллогидрат, то за содержание вещества в нем принимают процентное содержание безводной соли в кристаллогидрате. Например, в случае примера 1.8 имеем:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{кристаллогидрат } 64 & \begin{array}{c} 20 \text{ м.ч.} \\ 44 \text{ м.ч.} \end{array} & \left| \begin{array}{l} 53 \text{ г} \\ 64 \text{ м.ч.} \end{array} = 0,83 \right| \begin{array}{l} 0,83 \cdot 20 = 16,6 \text{ (г)} \\ 0,83 \cdot 44 = 36,5 \text{ (г)} \end{array} \\
 \text{вода } 0 & 20 &
 \end{array}$$

Проверка: $16,6 + 36,5 \approx 53 \text{ (г)}$.

Показана удобная форма записи для быстрого расчета. Следующая после «креста» запись означает определение массы, приходящейся на одну массовую часть, и далее масса, приходящаяся на 20 массовых частей и на 44 массовые части. Итак, для приготовления раствора следует взять 16,6 г кристаллогидрата и 36,5 г воды.

Пример 1.9. В результате допущенной ошибки вместо раствора H_2SO_4 с массовой долей $W = 0,02$ объемом 100 мл приготовлен раствор, плотность которого равна 1,070 г/мл. Как исправить ошибку, имея в распоряжении концентрированную H_2SO_4 , плотность которой 1,80 г/мл?

Дано: $V(\text{приг.}) = 100 \text{ мл}$

$W(\text{задан.}) = 0,2$

$\rho(\text{конц.}) = 1,80 \text{ г/мл}$

Найти: $V(\text{конц.})$

Решение

– По справочнику находят массовую долю концентрированной серной кислоты. Она равна 0,877.

– Плотность 20%-ного раствора $\rho = 1,140 \text{ г/мл}$.

- Массовая доля серной кислоты в приготовленном растворе равна (по справочнику) $W = 0,106$.
- Масса приготовленного раствора $100 \times 1,070 = 107$ (г).
- Масса 20%-го раствора $100 \times 1,140 = 114$ (г).

$$\begin{array}{ccc}
 W_{\text{конц.}} 0,877 & & 0,094 = 1 \text{ мас. часть конц. р-ра} \\
 & \swarrow \quad \searrow & \\
 & W_{\text{ср.}} 0,20 & \\
 & \swarrow \quad \searrow & \\
 W_{\text{разб.}} 0,106 & & 0,677 / 0,094 = 7,2 \text{ мас. часть разб. р-ра}
 \end{array}$$

– Всего массовых частей 8,2. Масса, приходящаяся на 1 массовую часть равна $114/8,2 = 13,90$ (г). Это масса концентрированного раствора.

– $V_{\text{конц. р-ра}} = 13,90 \text{ г} / 1,80 \text{ г/мл} = 7,72 \text{ мл};$

– масса разбавленной кислоты $13,90 \times 7,2 = 100,19$ (г);

$V(\text{разб. р-ра}) = 100,1 \text{ г} / 1,070 \text{ г/мл} = 93,55 \text{ мл}$

Ответ: к 93,55 мл ошибочно приготовленного раствора следует добавить 7,72 мл концентрированной серной кислоты.

1.2.2 РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА СИНТЕЗА

При выполнении синтезов исходные вещества нельзя брать «на глазок». Отклонения от соотношений реагентов, предлагаемых методикой, могут вызвать нежелательные побочные реакции, изменить скорость процесса, затруднить выделение и очистку целевых продуктов. Как правило, расчеты и отмеривание реагентов проводят с точностью до 0,02 г, а в случае объемов – до 0,05 мл.

В большинстве случаев расчеты строятся на использование в разных вариантах четырех формул:

1. $W(p.v.) = m(p.v.) / m(\text{смеси})$

2. $n(v-va) = m(v-va) / M(v-va)$

3. $\rho(p-ra) = V(p-ra) / m(p-ra)$

4. $c(p.v.) = n(p.v.) / V(p-ra)$

Одна из основных целей расчета – выявление мольных соотношений реагентов, рекомендуемых методикой. Только зная соотношение количеств вещества, определив избыточные реагенты, можно осознанно проводить все операции синтеза, контролировать правильность загрузки и остальных расчетов синтеза.

Алгоритм проведения расчетов синтеза веществ

При расчете синтеза удобно пользоваться следующим алгоритмом (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Алгоритм проведения расчетов синтеза

Название этапа	Выполнение алгоритма
1.Определение стехиометрических соотношений реагентов	$A + 2B \rightarrow AB_2$ См. коэффициенты, которые обозначают молярные соотношения
2.Определение количеств веществ, рекомендуемых методикой синтеза	В большинстве случаев расчеты строятся на основе формул $n = m/M$; $W(p.v.) = m(p.v.) / m(p-ra)$; $\rho(p-ra) = m(p-ra)/V(p-ra)$; $C(p.v.) = n(p.v.) / V(p-ra)$;
3. Определение избытка реагентов	Сравнить соотношения молей по методике с данными стехиометрических соотношений (по уравнению реакции). Рассчитать избыток
4. Расчет количеств вещества по заданию с учетом методики получения вещества	Внести изменение в количество веществ по заданию с учетом выявленного избытка
5. Расчет загрузки	Привести количества веществ в удобные для измерения значения (массу, объем)

Рассмотрим расчет синтеза на примере получения иодида калия (см. методику выше)

I. По заданию:

$$m(KI) = 4/166 = 0,024 \text{ (моль)}$$

II. По методике:

$$m(Fe) = 9,5 \cdot 0,85 \approx 8,1(z); n(Fe) = 8,1/56 = 0,145 \text{ (моль)};$$

$$n(I_2) = 25/254 = 0,1 \text{ (моль)}$$

$$n(Fe) : n(I_2) = 0,145 : 0,1 = 1,45 : 1, \text{ или (для сравнения с уравнением)} = 5,8 : 4$$

По уравнению (стехиометрические соотношения):

$$n(Fe) : n(I_2) = 3 : 4$$

$$\text{Кратность избытка (Fe)} = 5,8/3 = 1,9$$

III. Загрузка:

$$\text{Из уравнения (2): } n(Fe_3I_8) = 1/8 n(KI) = 0,024/8 = 0,003 \text{ (моль)}$$

$$\text{Из уравнения (1): } n(I_2) = 4 \cdot n(Fe_3I_8) = 4 \cdot 0,003 = 0,012 \text{ (моль)};$$

$$n(Fe) = 3 \cdot n(Fe_3I_8) = 3 \cdot 0,003 = 0,009 \text{ (моль)};$$

$$\text{с учетом избытка: } n(Fe) = 0,009 \cdot 1,9 = 0,017 \text{ (моль)}$$

$$m(I_2) = 0,012 \cdot 254 = 3,1(z)$$

$$m(Fe) = 0,017 \cdot 56 = 0,95(z); m(\text{железных стружек}) = 0,95/0,85 = 1,1(z)$$

Данные по загрузке иода и железа подчеркивают и заносят в таблицу расчета (см. практикум).

Самоконтроль:

- массы иода и железа по заданию относятся как 3,1: 1,1 \approx 2,8:1;
- массы по методике – как 25: 9,5 \approx 2,6:1, т.е. расхождение только на 0,2, что для синтеза приемлемо.

Показана удобная для работы, самопроверки и проверки форма записи расчета в рабочем журнале по синтезу вещества.

1.3 ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.3.1 СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Классификация неорганических веществ

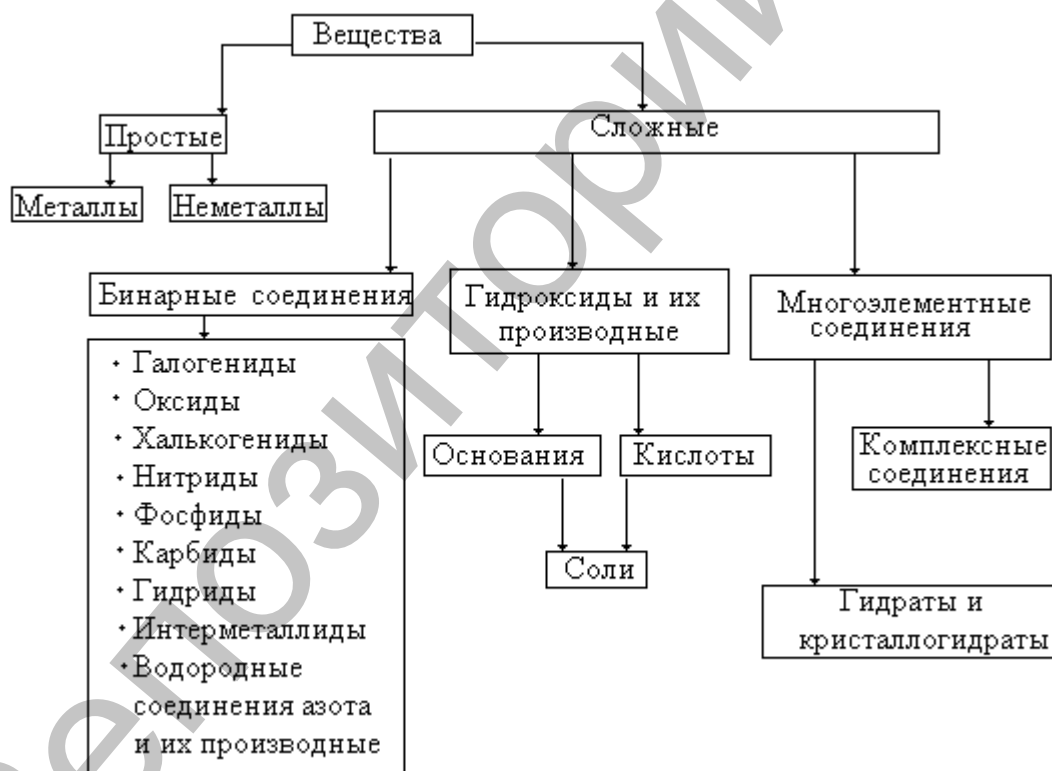


Рис. 1. Схема классификации неорганических веществ.

На схеме (рис. 1.3) показана структура взаимосвязи между простыми веществами и представителями основных классов неорганических соединений.

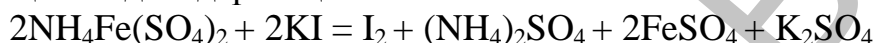
В учебном лабораторном практикуме практически будут изучены методы получения металлов, некоторых неметаллов, гидроксидов (кислот и оснований), солей, комплексных соединений, кристаллогидратов.

Получение простых веществ

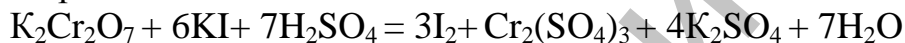
Получение неметаллов

Получение галогенов – брома и иода. Эти вещества используются в биохимических исследованиях для определения, например, кратных связей. Простые вещества получают в результате окислительно-восстановительных реакций при взаимодействии иодидов и бромидов калия (натрия) с окислителями. В лаборатории можно получить в небольших количествах, безопаснее в виде водных растворов.

Иод в кристаллическом виде может быть получен при регенерации иодосодержащих остатков.



Выделившийся иод отгоняют с водяным паром, кристаллы отфильтровывают и очищают возгонкой.



После отстаивания реакционной массы в течение 4 часов иод отфильтровывают и очищают возгонкой.

В небольших количествах, в виде иодной воды, иод получают, приливая к иодиду калия хлорную воду.

Бром в виде бромной воды можно получить из раствора бромида калия при действии на последний хлорной воды или другого окислителя.

Получение серы. Сера в небольшом количестве в лаборатории можно получить по реакции диспропорционирования, при сливании водных растворов сероводорода и диоксида серы.

Лабораторные методы получения металлов

В природе металлы встречаются в различной форме: благородные металлы – в самородном виде, в составе оксидов и солей. Металлы можно получать также из промышленных и бытовых отходов. Общая схема получения металлов представлена на рис. 1.4.

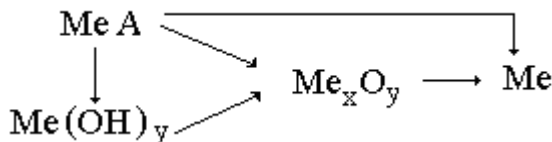


Рис. 1.4. Общая схема получения металлов (А – анион соли).

Как видно, непосредственно металл можно получить из соли, и оксидов. В лабораторной практике используются химические, металлотермические, гидроэлектрохимические способы получения металлов.

Примером гидроэлектрохимического способа является электролиз растворов и расплавов металлов (не входит в программу дисциплины).

Металлотермический способ – восстановление металлов из оксидов другим металлом, служащим восстановителем.

К химическим методам относится восстановление металлов из растворов их солей порошкообразными металлами, амальгамами и другими восстановителями. Рассмотрим этот способ.

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*.

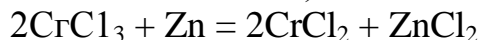
2. Крупинки восстановителя должны быть мелкими (1–2 мм). С большими крупинками реакция идет медленно. Они покрываются выделяющимся металлом, через который диффундируют ионы восстанавливаемого металла и металла-восстановителя.

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.

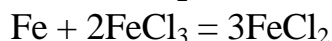
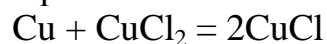
Амальгамы, например, щелочных и щелочноземельных металлов обладают более сильными восстановительными свойствами. Но при недостатке в приэлектродном слое ионов металла восстанавливаются ионы водорода, в растворе образуется сво-

бодная 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, Fe^{+2} , Cr^{+2} , V^{+3} , 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, используя в качестве восстановителей такие вещества, как сернистую и щавелевую кислоты.

Получение сложных веществ

Получение оксидов

Как известно оксиды получаются при окислении (горении) простых и сложных веществ, а также при разложении, в том числе и термическом, гидроксидов и солей.

Термическое разложение гидроксидов и солей 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:



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°C. Стеклодувная горелка (метан с воздухом) в этих же условиях создает температуру 1100–1200°C. На кислородном дутье температура повышается до 1500–1800°C. 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.

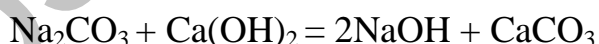
При нагревании твердых веществ материал тигля почти не загрязняет получаемое вещество. Если же вещество плавится (оксид бора, оксид свинца (II) и т.д.), то оно может загрязняться материалом тигля. Более химически стойкими являются алундовые тигли из оксида алюминия и циркониевые из оксида циркония (IV).

Разложением веществ в тиглях можно получать, например, следующие оксиды: CuO, Cu₂O, MgO, BeO, CaO, SrO, BaO, ZnO, CdO, B₂O₃, Al₂O₃, а также оксиды SiO₂, SnO₂, Pb₃O₄, Pb₂O₃, PbO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Fe₂O₃, Co₃O₄, CoO, NiO. Полученные оксиды в большинстве случаев на воздухе устойчивы.

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, когда температура разложения выше 500°C.

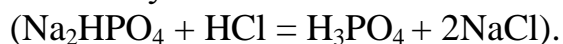
Получение гидроксидов – кислот и оснований

Растворимые основания могут быть получены по реакциям взаимодействия металлов и оксидов металлов с водой, а также, как и малорастворимые, по реакциям обмена. Например, гидроксид натрия получают при взаимодействии соды и гидроксида кальция:



Понятно, что реактивы подбираются таким образом, чтобы получались малорастворимые или слабо диссоциируемые соединения. Так для получения малорастворимых оснований используют растворимые соли и щелочи.

Кислоты получают при растворении в воде солеобразующих оксидов ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$), а также по обменным реакциям. При этом более сильная кислота вытесняет из растворов солей более слабую:



Некоторые кислоты получают по окислительно-восстановительным реакциям:



Техника синтеза кислот подчиняется основным закономерностям синтеза, особенности описывают конкретные методики.

Получение солей

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 осаждения возможных примесей в виде карбонатов или гидроксидов и т.д. Затем горячий раствор фильтруют и фильтрат кристаллизуют.

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.

Обезвоживание кристаллогидратов солей кислородных кислот. Безводные соли можно получить из их кристаллогидратов обезвоживанием. Термически стойкие соли кислородных кислот, в первую очередь солей щелочных и ще-

лочноземельных металлов, можно обезвоживать непосредственным нагреванием. Соли тяжелых металлов при этом частично разлагаются и загрязняются основными солями.

Для обезвоживания следует применять следующие методы:

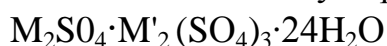
1. Нагревание или выдерживание мелкорастертой соли, например сульфата железа с концентрированной серной кислотой. Если при обезвоживании солей без нагревания они получаются в мелкодисперсном виде, то при нагревании в кислотах соли можно получить в виде небольших кристалликов.

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 мелкорастертый 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°C 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 мелко растертую 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 комплексных соединений и двойных солей. 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



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



В зависимости от концентрации щелочи и температуры число гидроксогрупп, соединенных с центральным атомом, может меняться, и в растворах одновременно существуют в равновесии различные формы гидроксосолей. Например, для цинка выделены $\text{K}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$.

Гидроксосоли переходных металлов, например Fe^{2+} , 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 гидроксосолей обычно их стабилизирует, и происходит выпадение гидроксосолей щелочноземельных металлов.

Ацидосоединения 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 $[\text{CoCl}_3]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{AlCl}_4]$ и т.д. Соответствующие соли вследствие их неустойчивости не всегда можно выделить. С уменьшением радиуса лиганда прочность связи с центральным атомом повышается. Поэтому со 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.

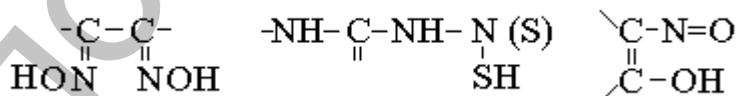
При рассмотрении прочности ацидокислот и их солей приходится учитывать много факторов: заряд центрального атома и его радиус, свойства лигандов, их радиусы, способность к поляризации, физические и химические свойства ионов внешней сферы. Например, ионы трех- и четырехвалентных металлов, особенно платиновых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

дает малопрочные, ионы NCS^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ дают, как правило, прочные комплексы.

Получение ацидокомплексов 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 комплексообразователи, как правило, образуют многообразные соединения в зависимости от количества внедренных групп аммиака или амина. Например, кобальт даст соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$, $\text{M}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$ 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-, двузамещенные 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 и более 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, а-нитрозо-β-нафтол, купферрон и т.д. Внутрикомплексные соединения образуются при простом сливании растворов реактива и соответствующей соли металла.

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 лучше использовать пропиловый спирт, в целях безопасности – этиловый.

Синтезы с использованием газов

Эксперименты с газами наиболее сложны по сравнению с экспериментами с твердыми и жидкими веществами. Газы в процессе работ *получают, собирают, хранят, сжимают, от них освобождают сосуды, создают вакуум, очищают от примесей, проводят операции в их атмосфере.*

Приборы для получения газов условно можно разделить на четыре группы: 1) приборы для взаимодействия твердых веществ с жидкостью, подводимой к веществу снизу, 2) приборы капельного действия, 3) приборы для взаимодействия жидкости с жидкостью, 4) приборы, в которых газ образуется при термическом разложении твердого вещества.

Самый элементарный прибор можно собрать из газоотводной трубки (рис.1.5). Наиболее распространенным прибором первой группы является аппарат Киппа (рис.1.6).



Рисунок 1.5. Прибор для получения газа и пропускание его в жидкость.

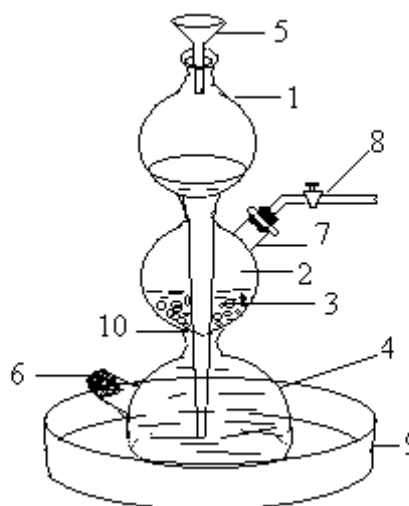


Рисунок 1.6. Схема аппарата Киппа в рабочем состоянии (объяснения в тексте).

Порядок заправки аппарата Киппа.

- В колбу-реактор 2, вынув верхнюю воронку, или через тубус реактора 7 загружают на диск 10 кусочки твердого реагента 3 (цинка, мрамора), его достаточно засыпать на 1/3 часть аппарата.

- В верхнюю воронку аппарата через временно установленную химическую воронку 5 заливают жидкий реагент при открытом кране верхнего тубуса 8, чтобы было видно, на какую часть аппарата поднимается жидкость. Оптимально, чтобы жидкость покрыла твердое вещество на 1–1,5 см. Верхняя воронка 1 должна быть хорошо пришлифована к реактору.

- Кран верхнего тубуса закрывают. В результате под действием образующегося газа жидкость уходит из реактора в нижний полушар 4, а оттуда в верхнюю воронку.

Если этот процесс происходит быстро, следовательно, прибор герметичен, хорошо «держит». Если жидкость из реактора уходит долго, следовательно, прибор не герметичен и следует поискать причину. «Слабым звеном» здесь может быть пробка нижнего тубуса, через которую при демонтаже прибора выливают жидкость. Поэтому пробку тщательно шлифуют, или герметизируют соответствующей смазкой. Чтобы предотвратить выход газа через верхнюю воронку, ее закрывают предохранительной склянкой. Удобно, чтобы аппарат стоял в широком кристаллизаторе 9 на случай протекания жидкости.

- Образующийся газ выпускают из колбы 5–10 минут для полного удаления воздуха из реактора.

Порядок демонтажа аппарата.

- Убирают в случае водорода все источники пламени.

- Аппарат приподнимают и ставят на край широкого кристаллизатора. Наклонив в сторону от слива жидкости, осторожно, держась за пробку сверху, расшатывая движением открывают пробку нижнего тубуса и сливают жидкость.

- Из кристаллизатора жидкий реактив сливают в фарфоровую кружку, а оттуда в сосуд для хранения и дальнейшей возможной регенерации.

- Заливают в аппарат воду и покачивающим движением промывают твердый реагент. Водой обмывают также внешнюю сторону аппарата для удаления попавшего при сливании жидкого реактива.

- Слив воду, через нижний тубус, высыпают остатки твердого вещества из верхнего тубуса.

Предупреждение! При освобождении аппарата от соляной кислоты работать под тягой, так как при сливании увеличивается скорость ее испарения, хлористый водород может обжечь слизистые оболочки.

В аппарате Киппа можно получать водород, углекислый газ, сероводород, хлор, кислород, оксид азота (II), ацетилен. Существуют более простые аналоги аппарата Киппа (прерывного

действия), например, аппарат Кирюшкина (рис. 1.7), состоящий из пробирки 1, воронки 2, куда уходит жидкость при перекрывании зажимом 3 хода газа. Кусочки твердого реагента закладываются на перегородку 4.

Приборы капельного действия имеют капилляр, по которому жидкость поступает каплями в реакционный сосуд к твердому реагенту. При этом прибор может быть снабжен краном, через который прореагировавшая жидкость уходит, поэтому жидкий реагент не смешивается с продуктом реакции.

Стандартный простейший прибор для получения газа методом «твердое вещество–жидкость» и «жидкость–жидкость» в лаборатории в небольших количествах состоит из колбы Вюрца 1, в которую закрепляется капельная (или делительная) воронка с краном 2 (рис. 1.8).

Предварительно необходимо убедиться, насколько хорошо держит кран. Для этого в капельную воронку наливают воду, если же необходимо получить абсолютно сухой газ, то испытывают небольшим количеством используемого жидкого реагента над каким либо сосудом. Кран герметизируют соответствующими смазками. Для подогрева используются колбонагреватели или бани.

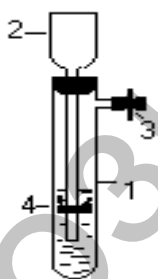


Рис. 1.7. Прибор Кирюшкина.

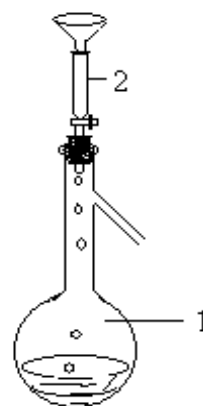


Рис. 1.8. Прибор для получения газа по принципу: «твердое вещество–жидкость», «жидкость–жидкость», так называемый, капельный метод.

Приборы для получения газов *методом термического разложения* вещества состоят из реактора, в качестве которого могут быть использованы реторта, круглодонная колба из термостойкого стекла, длинные пробирки, лодочки.

При получении газа реактор связывают с системой предохранительных и поглотительных склянок и с сосудами для хранения или дальнейшего использования. В приборах может на

стенках сосудов конденсироваться вода, которая при стекании на нагретую поверхность может вызвать растрескивание сосуда. Для предотвращения этого применяют кварцевое стекло или нагревают, каким либо способом, горло сосуда.

Еще одна мера предосторожности: при пропускании полученного газа в жидкость при недостаточном давлении поступающего газа или при прекращении его выделения в сосуд-реактор может «засосаться» жидкость из сосуда-приемника. Поэтому следует следить за полнотой выделения газа, использовать предохранительные склянки, а в случае простейших приборов прекратить контакт с жидкостью.

Методы собирания газа. При собирании газа методом вытеснения воздуха (рис. 1.9) пробирку-приемник держат вверх дном, если газ легче воздуха и вниз дном, если газ тяжелее воздуха. При данном методе может сохраниться примесь воздуха. Чтобы определить наполнился ли сосуд газом, следует поднести к отверстию сосуда бумажку с индикатором, лучинку и пр., в зависимости от химических свойств газа.

Второй способ – собирание методом вытеснения воды (или другой жидкости) (рис. 1.10), его называют способ «над водой». Для этого в сосуд набирают воды и опрокидывают его, закрыв отверстие пальцем или пробкой, в кристаллизатор с водой, под водой снимают пробку и подводят в отверстие газоотводную трубку с газом. Газ вытесняет воду и собирается в сосуде-приемнике. Если пузырьки газа появились вокруг заполняемого сосуда – значит, он полностью заполнен.

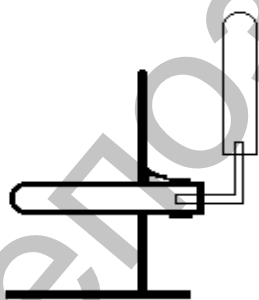


Рис. 1.9. Собираение газа вытеснением воздуха.

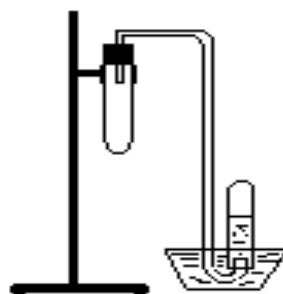


Рис. 1.10. Собираение газа «над водой».

Очистка и осушка газов. Выбор способа очистки газов зависит от природы газов и его примесей. При этом следует помнить о возможности взаимодействия газа с осушителем. Для сушки газов применяют концентрированную серную кислоту, хлорид кальция, гидроксид натрия, натронную известь, оксид

фосфора (V), силикагель. Сущность технической стороны сушки газа в том, что газ пропускают через слой жидкости или твердого осушителя. При этом газ должен свободно без препятствия проходить через осушители. Скорость подачи газа определяется экспериментально и визуально определяется по скорости пузырьков в поглотительных склянках.

Мокрая очистка газов осуществляется с помощью жидких реагентов. В качестве посуды используют промывные склянки Тищенко, Дрекслея, где контакт газа с жидкостью короткий, или оросительные склянки, в которых находятся насадки с разветвленной поверхностью: короткие обрезки трубок, мелкие кусочки фарфора, кусочки плавленого стекла, мелкие бусинки. Промывная жидкость наливается таким образом, *чтобы газоотводная трубка была опущена на 1–2 см в жидкость*, для уменьшения сопротивления потоку газа, либо это расстояние подбирается опытным путем. В качестве жидкого осушителя применяется концентрированная серная кислота для тех газов, которые с ней не реагируют.

Для сухой очистки газов применяются твердые поглотители и сосуды разнообразной конструкции. Это могут быть пробирки (рис. 1.11) или U-образные сосуды, склянки Тищенко и др. Их наполняют кристаллическими поглотителями. Сухую очистку применяют для газов: азота, кислорода, водорода (рис. 1.15) для очистки их от воды, сероводорода, хлористого водорода и других примесей кислотного характера, реагирующих с твердыми реагентами типа натронной извести и натронного асбеста. В случае хлорида кальция его необходимо пересыпать кусочками стекла, фарфора, что уменьшает слеживаемость, кроме того, при поглощении воды реагент расплывается, что может служить помехой для прохождения потока газа, прибор может разорвать.

Скорость потока подбирают экспериментально по числу пузырьков в промывных склянках. Для предотвращения поглощения жидкости из воздуха в склянку вставляют хлоркальциевую трубку, куда насыпают натронную известь или другой поглотитель. Для подбора осушителя следует изучить отношение к нему данного газа. Например, хлорид кальция не используют для сушки аммиака, который образует с ним комплексы $[\text{Ca}(\text{NH}_3)]_x\text{Cl}_2$, или для сушки хлора нельзя пользоваться хлоридом кальция, загрязненным бромидом или иодидом, так как газ будет загрязняться следами брома и иода вследствие окисления хлором иодидов и бромидов.

Хранение газов. Небольшие объемы газы хранят в колбе, газовой пипетке. Газы объемом от 1 до 5 л хранят в аспираторах и газометрах. Большие количества хранят в газгольдерах

или в баллонах. Самое простое устройство для хранения газа – круглодонная колба. Перед наполнением колбы в нее наливают воду, или другую жидкость, не взаимодействующую с газом, до самого верхнего конца и опускают в сосуд с той же жидкостью, чтобы в колбу не попал ни один пузырек воздуха. В горло колбы под жидкостью вводят газоотводную трубку от реактора с газом и вытесняют из нее жидкость. Когда остается немного жидкости, газоотводную трубку убирают, под жидкостью колбу закрывают пробкой и хранят в перевернутом положении, жидкость над газом служит жидкостным затвором.

Принцип действия всех газометров – газ вытесняется из нижней склянки, в которой он хранится, жидкостью из воронки или верхней склянки.

Газометр (Берцелиуса) (рис. 1.12) состоит из сосуда, в котором газ хранится, и верхней воронки с краном. Сосуд, в котором хранится газ, имеет два тубуса, верхний с краном, нижний с краном или закрывается пробкой. Газометр заполняется водой. Для проверки герметичности при закрытых кранах 2 и 3 вынимают пробку из нижнего тубуса 4. Если жидкость не выливается, прибор герметичен.



Рис. 1.11. Пробирка с твердым поглотителем.

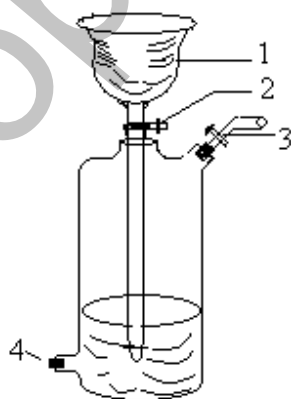


Рис. 1.12. Схема устройства газометра: 1 – воронка (заполняется водой для вытеснения газа) 2 – кран воронки, 3 – кран для вытеснения газа «на работу», 4 – нижний тубус с пробкой.

В газометре можно хранить газы, не образующие с воздухом взрывоопасных смесей и не реагирующие с водой.

Для того, чтобы заправить газометр газом подводят газоотводную трубку от реактора в нижний тубус, при этом вытекает жидкость, поэтому эту операцию проводят в раковине водопровода со сливом. При наполнении сосуда газом, пробку закрывают. Для направления газа в кран 3 (на работу), открывают кран верхней сосуда 2, вытекающая из верхней воронки вода вытесняет газ в незакрытый кран.

Работа в атмосфере газов. Для восстановления металлов из их оксидов применяется водород, который пропускается через систему очистки, направляется в трубку с веществом в лодочке. Трубка закрепляется в трубчатой печи (рис. 1.15). Подача газа регулируется по скорости пузырьков в системе очистки. Перед подачей газа на восстановление проверяют его «на чистоту».

Работа в атмосфере углекислого газа необходима для веществ, которые могут реагировать с кислородом воздуха. Для упаривания в атмосфере углекислого газа, его пропускают через раствор упаривающейся жидкости при нагревании на плитке. Газ пропускается способом барботирования (рис. 1.13). В этом случае газ играет роль инертного газа, он также уносит пары воды, что ускоряет скорость упаривания.



Рис. 1.13. Схема прибора для упаривания в атмосфере углекислого газа.

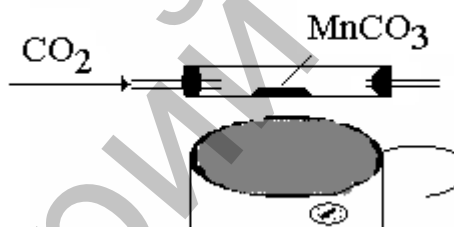


Рис. 1.14. Схема прибора для сушки в атмосфере углекислого газа.

Сушка в атмосфере углекислого газа (рис. 1.14). Для предотвращения окисления во время сушки некоторых веществ над ним пропускают углекислый газ. Для этого стеклянную трубку с веществом на фильтре закрепляют над плиткой в наклонном положении, чтобы стекали капли воды. Следует добиться, чтобы вода полностью испарилась со стекла, так как при изымании вещества из трубки, имеется возможность его увлажнения.

Получение газов

Получение водорода. Водород получают в лаборатории взаимодействием металлов с кислотами. Обычно используют гранулированный цинк и 20–30%-й раствор серной кислоты. Перед загрузкой его активируют, смочив в растворе медного купороса, или добавляют последний прямо в аппарат Киппа, в котором удобнее всего получать водород (рис. 1.15).

При этих реагентах возможно загрязнение водорода примесями: арсеноводородом, фосфином, сероводородом, азотом, оксидом серы (IV).

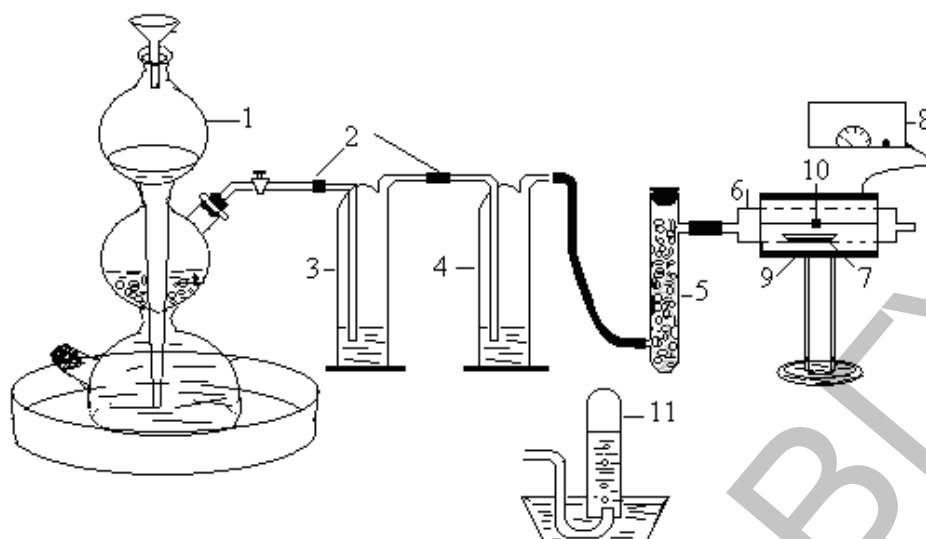


Рис. 1.15. Схема получения и очистки водорода:

1 – аппарат Киппа, 2 – соединительные провода, 3,4 – промывные склянки, 5 – осушительная колонка с твердым осушителем, 6 – термостойкая трубка, 7 – лодочка с веществом, 8 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), 9 – трубчатая печь, 10 – ручка-изолятор трубчатой печи, 11 – оборудование для проверки водорода «на чистоту».

Помимо цинка можно использовать железо. Замена серной кислоты на соляную нежелательна, так как водород увлекает летучий хлороводород.

Высокой степени чистоты водород получается при действии щелочи (10–15%-й раствор) на алюминий (проволока, фольга). Реакцию удобнее проводить в колбе Вюрца (рис. 1.8), приливая из капельной воронки воду.

Для большого количества применяют метод электролиза воды – при этом получают водород высокой чистоты.

Очистка водорода зависит от метода получения. Водород, полученный действием кислот на цинк, очищают пропуская его через концентрированный щелочной раствор перманганата калия, сушат, пропуская его через концентрированную серную кислоту и кристаллический хлорид кальция (рис. 1.15).

Получение кислорода. В лаборатории кислород получают в небольших количествах при разложении кристаллического перманганата калия. В больших количествах получают в колбе Вюрца с кусочками диоксида марганца, приливая в нее из делительной воронки концентрированный раствор пероксида водорода (рис. 1.8). Удобно использовать стеклянную палочку с наклеенным на нее водонерастворимым клеем порошком диоксида марганца. При этом можно легко прекратить реакцию, достав из жидкости палочку с катализатором. Кислород можно также получить электролизом воды. Примеси: углекислый газ, хлор, сернистый газ.

Получение углекислого газа. Углекислый газ получают в приборе для капельного метода и в аппарате Киппа. В качестве твердого реагента берут кусочки мрамора размером в поперечнике 2–3 см. К нему через верхний шар наливают разбавленную (1:1) HCl. (Серная кислота для этих целей не пригодна, так как на мраморе образуется пленка из малорастворимого сульфата кальция и реакция прекращается). Из примесей может образовываться: азот, кислород, сероводород, хлористый водород. Выделяющийся газ пропускают через склянки с водой и концентрированной серной кислотой для очистки от HCl и осушки. Если нужно получить углекислый газ, свободный от воздуха, мрамор кипятят несколько часов и влажным загружают в аппарат.

Получение хлора. Газ ядовитый, работать под тягой! Хлор получают в колбе для капельного метода (рис. 1.8). В колбу Вюрца помещают кристаллический перманганат калия, увлажняют его водой, приливают по каплям из делительной воронки концентрированную соляную кислоту. Перманганат калия является сильным окислителем, реакция идет бурно, особенно в первый момент; хлор в этом случае содержит значительное количество хлороводорода, кислорода и соединений марганца. Реакцию проводят на холоде, так как, при нагревании содержание указанных примесей увеличивается. Установка для очистки состоит из промывалок с водой и концентрированной серной кислотой, предохранительной склянки (Дрекслея, Вульфа). Линия очистки не должна быть слишком большой, так как требуется большое количество хлора для вытеснения воздуха из всех склянок.

(Для работы с хлором необходимо приготовить нейтрализующие растворы – сульфита калия, щелочи или соды!).

Получение хлористого водорода. Газ ядовитый, работать под тягой!

Реагенты – кристаллический хлорид натрия и концентрированная серная кислота. Прибор – для капельного метода получения газов. При этом для ускорения вытеснения газа можно подогреть колбу Вюрца на водяной бане. Для очистки газ пропускают через колонку с битым стеклом, смоченным концентрированной серной кислотой для улавливания брызг ее из исходного реагента.

Получение сернистого газа. Газ ядовитый, работать под тягой!

Реагенты – кристаллический сульфит натрия и концентрированная серная кислота. Прибор – для капельного способа получения газов. Нейтрализующее вещество – раствор щелочи.

Освобождение сосудов от газов. Чтобы освободить сосуд от газов следует наполнить его водой доверху под тя-

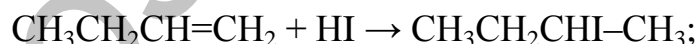
гой, при этом газ вытесняется водой в атмосферу вытяжного шкафа. Если газ растворяется в воде, то часть его вытесняется, а часть растворяется в воде, после этого следует жидкость нейтрализовать. Можно заполнять сосуд с газом соответствующей нейтрализующей жидкостью.

Этот же принцип соблюдается при ополаскивании сосудов после отмеривания кислот, особенно летучих. Если ополаскивать сосуд вне вытяжного шкафа под краном водопровода, вытесняемый водой газ может обжечь слизистые оболочки. Отсюда важный принцип безопасности: *сосуды после пребывания в них летучих кислот (соляной, азотной и др.) следует ополаскивать под тягой, наполнив их водой или нейтрализующей жидкостью доверху*, только после этого можно ополаскивать их под краном водопровода вне вытяжного шкафа (в современных вытяжных шкафах предусмотрена возможность пользования водопроводом и водосливом под тягой).

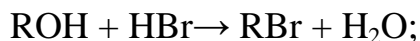
1.3.2 ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Классифицировать синтез органических соединений можно различными способами. Классификация по классам органических соединений предполагает получение представителей определенного класса, например, получение представителей класса спиртов, альдегидов и пр. Получить алкилгалогениды можно различными способами:

- 1) получение прямым галогенированием алкенов, этот способ плохо подходит, так как образуется сложная смесь продуктов;
- 2) гидрогалогенирование алкенов:



- 3) взаимодействие спиртов с галогеноводородами:



известны и другие способы.

В основу другой классификации положены типы химических реакций. Согласно ей, имеются реакции замещения, присоединения, элиминирования, перегруппировки.

В основе современной классификации органических реакций лежит представление об их механизме.

Механизм реакции – это подробное описание хода реакции, пути превращения исходных веществ в конечные продукты. Для самого общего описания механизма реакции следует указать:

- характер разрыва связей;

- число простейших, элементарных стадий процесса и их относительные скорости;
- тип и относительную стабильность промежуточных продуктов реакции;
- число частиц, участвующих в самой медленной стадии.

(Детальный механизм реакции включает данные об изменении энергии на всем пути реакции, о природе взаимодействия атомов, их пространственном расположении и т.д. В настоящее время такое подробное описание сделано лишь для небольшого числа реакций).

По характеру разрыва связей различают три типа механизмов.

1. *Гетеролитический* (ионный), при котором оба электрона связи остаются на одном из атомов. Этот механизм характерен для соединений с полярными или легко поляризуемыми связями и наблюдается обычно для реакции в полярных растворителях.

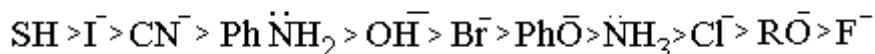
2. *Гомолитический* (свободно-радикальный), при котором электронная пара связи распадается поровну, что приводит к образованию частиц с неспаренными электронами – *радикалам*. Такой способ разрыва связей реализуется в газовой фазе при высоких температурах или при облучении светом, а также под влиянием специальных инициаторов.

3. *Синхронный, или перициклический*, при котором не образуется ни радикалов, ни ионов, а распад старых и возникновение новых связей происходит одновременно в результате передвижения электронов по замкнутому циклу.

Гетеролитический (ионный) механизм подразделяют на *нуклеофильный и электрофильный* в зависимости от характера реагента.

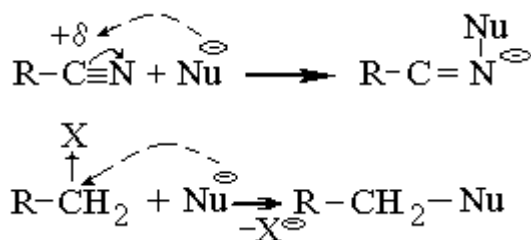
Как правило, реагентом называют вещество более простое по строению и (или) более активное в условиях реакции. *Субстратом* считают более сложное, менее активное вещество, обычно поставляющее для новой связи атом углерода. Иногда выбор реагента и субстрата произволен.

Если реагент отдает свою электронную пару для образования новой связи с электронодефицитным центром, его называют *нуклеофильным* (филос – «любящий», нуклео – «ядро», т.е. \oplus). Нуклеофилом может быть нейтральная или несущая отрицательный заряд частица, имеющая свободную (или легко доступную) электронную пару.



Реагенты с электронодефицитным центром являются *электрофилами* («любящими» электроны). Они могут быть нейтральными или положительно заряженными. Необходимым условием является способность выступать в роли *акцептора электронных пар*.

Если же потенциальный электрофильный центр окружен октетом электронов, то роль акцептора электронной пары он может выполнять при условии смещения от себя электронной пары одной из своих связей.



Типичными электрофилами являются H^+ , NO_2^+ , Br^+ , Cl^+ , FeCl_3 , SO_3 , AlCl_3 и прочие кислоты Льюиса.

По числу элементарных стадий различают одно-, двух-, и многостадийные реакции. Так как, каждая из стадий должна завершаться образованием относительно стабильных частиц, то при двух и многостадийных механизмах возникают промежуточные продукты реакции.

По числу частиц, участвующих в элементарном акте реакции, различают моно- и бимолекулярные механизмы. Вероятность столкновения более чем двух частиц мала, поэтому тримолекулярные механизмы встречаются очень редко. Молекулярность простой (типовой) реакции обычно определяется молекулярностью самой медленной элементарной стадии.

Общий характер изменений, происходящих в реакции, подразделяют на четыре основных типа: замещение, присоединение, отщепление и перегруппировка. Наряду с основными, простыми типами существуют сложные реакции, состоящие из нескольких основных типов: присоединение – отщепление, замещение – перегруппировка и т.д. Окислительно-восстановительные процессы могут относиться как к простым типам, так и к сложным.

Символика, принятая для обозначения типа реакции, включает:

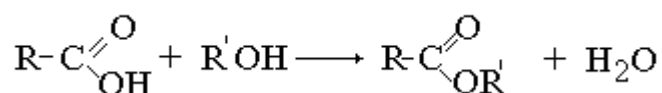
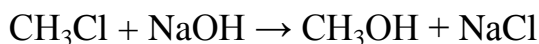
- указание на тип изменений («S», «A», «E» соответственно для замещения, присоединения, отщепления; для перегруппировок постоянного символа нет, хотя иногда используют «I» – изомеризация).

- указание на тип реагента («N» – нуклеофильные, «Э» – электрофильные, «R» – радикальные).

- указание на молекулярность реакции («1» или «2»).

Например: $\text{S}_{\text{N}}1$ – реакция мономолекулярного нуклеофильного замещения; A_{2} – реакция электрофильного присоединения; $\text{S}_{\text{2}}1$ – реакция мономолекулярного электрофильного замещения.

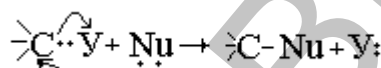
Реакции замещения (S - substitution). Реакция заключается в замещении водорода или функциональной группы на другую функциональную группу:



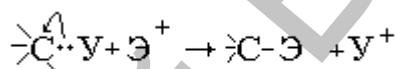
Первая реакция по традиционной номенклатуре называется реакцией *гидроксилирования*, вторая реакцией *этерификации*. Принцип названия по номенклатуре IUPAC (1979 г.): *называют входящую группу + «де» + уходящую группу*. Согласно этому принципу, первая называется реакцией гидрокси-де-хлорирования метилхлорида, вторая алкокси-де-гидроксилирования карбоновой кислоты.

Возможные механизмы:

S_{Nu} – нуклеофильное замещение:



S_{E} – электрофильное замещение

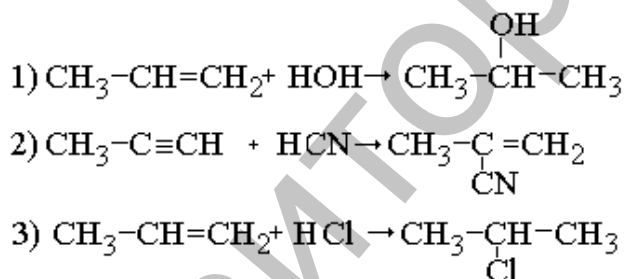


S_{R} – радикальное замещение



Реакции присоединения (A – addition). Присоединяются молекулы вещества по кратной связи или к свободной электронной паре.

Примеры:



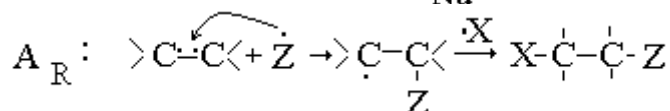
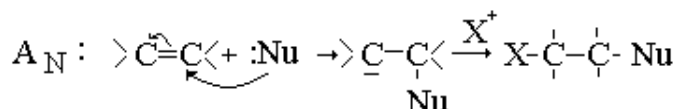
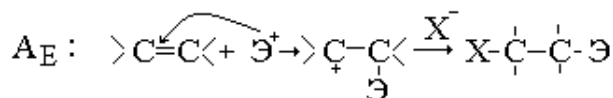
Традиционная номенклатура: 1) – реакция гидратации, 2) – гидроцианирование, 3) – гидрохлорирование.

По номенклатуре IUPAC для названия реакции указывают присоединившиеся группы + слово «присоединение»:

2) – *гидро-гидрокси-присоединение*, 2) – *гидро-циано-присоединение*,

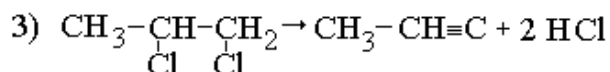
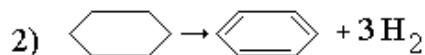
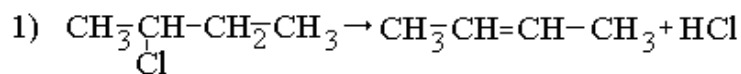
3) – *гидро-хлоро-присоединение*.

Возможные механизмы и символика:



Реакции элиминирования (E – elimination). Обычно от соседних атомов отщепляются две группировки атомов (β -отщепление).

Примеры:



Название реакций по традиционной номенклатуре:

1) дегидрохлорирование, 2) дегидрирование, 3) дегидрохлорирование.

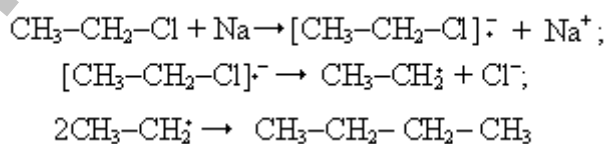
По номенклатуре IUPAC указываются обе отщепившиеся группировки + слово «элиминирование»: 1) *гидро-хлоро-элиминирование*, 2) *гексагидро-элиминирование*, 3) *дигидро-дихлоро-элиминирование*.

Для реакций перегруппировки номенклатура не разработана.

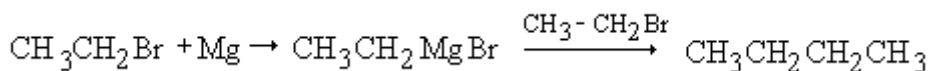
В практикуме по препаративной химии получение группы органических веществ основано на определенном механизме, например, методику синтеза этилбромиды следует искать в разделе «Реакции нуклеофильного замещения».

Условно можно выделить две группы методов синтеза. К первой группе относятся приемы, позволяющие создавать новые С–С связи и тем самым строить скелет искомым молекул. Вторая группа методов включает в себя методы функционализации углеродистых фрагментов и трансформации имеющихся.

Методы сборки «с-с» связей. Опыт показывает, что σ -углерод-углеродные связи будут образовываться при реакции молекул двух реагентов, генерирующих либо радикалы, либо карбокатионы, либо карбанионы. К первому варианту относится *реакция Вюрца*:

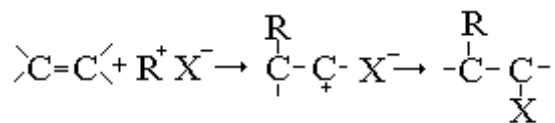


Реакция Гриньяра также относится к этому типу:

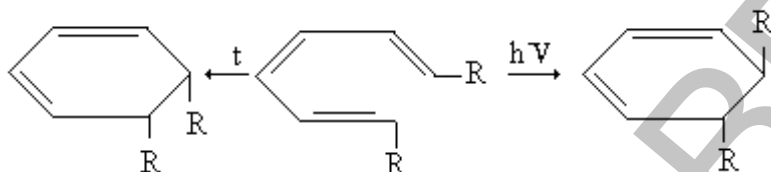


В качестве алкилируемых частиц часто используют алкены. В этом случае электрофил атакует π -связи, что приводит к образованию σ -углерод-углеродной связи. Образующаяся частица – карбокатион может стабилизироваться различными способами, в

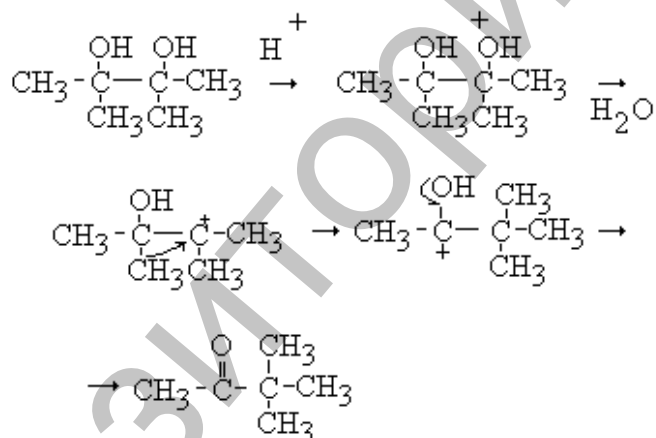
том числе и за счет присоединения противоиона, при этом образуются новые углерод-углеродные (C–C) связи:



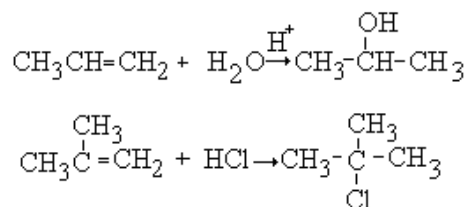
Циклизация молекул. Важное значение имеют реакции, приводящие к циклизации, например, на схеме представлена циклизация сопряженных триенов:



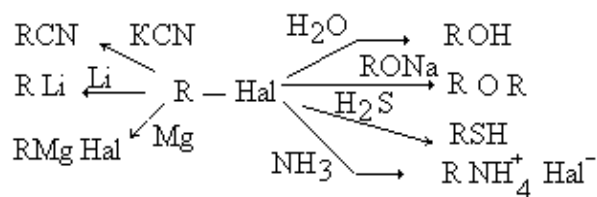
Создание новых с-с связей может происходить и в случае реорганизации скелета, во многих случаях, через промежуточные карбокатионы. Как видно из схемы реакции скелет при пинаколиновой перегруппировке кардинально изменяется:



Методы функционализации основаны на химических реакциях органических веществ. Например, функционализация алкенов основана на реакциях присоединения по месту π-связи, из-за которой алкены весьма реакционноспособны.



Приведем еще один пример, функционализацию галогеналканов, пользующийся у синтетиков особой популярностью, в молекулах этих органических веществ атом углерода электронодефицитен:



Методы, характер и приемы работы при синтезе органических соединений, как и оборудование, существенно отличаются от синтеза неорганических веществ. Органические вещества в большинстве не являются электролитами, реакции с их участием протекают медленнее, чем обычные ионные реакции, и часто (особенно при изменении специально подобранных условий) осложняются параллельными или вторичными процессами. В результате может образоваться не одно желаемое соединение, а смесь веществ различного характера. При работе с органическими веществами необходимо стремиться точнее соблюдать указанные условия проведения реакции: соотношение количества реактивов, температуру, продолжительность операций и т.п., а также применять специальное оборудование и уметь очистить полученное вещество. Многие органические соединения малорастворимы в воде, работа требует применения других растворителей, которые часто летучи, и горючи. Поэтому при работе с органическими веществами требуется тщательно изучать и применять меры безопасности.

1.4 ЛАБОРАТОРНЫЕ ПРИЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЕЩЕСТВ

1.4.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ И РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

Выделение веществ из растворов

Поскольку в природе вещества присутствуют в большинстве своем в смесях или химических соединениях в процессе химико-лабораторных исследований часто встает проблема выделения какого-либо компонента из природных материалов, либо из смесей, в том числе их растворов. Проблема выделения вещества из раствора возникает не только в случае хорошо растворимых соединений. Нередко, даже плохо растворимые вещества не выпадают в осадок из реакционных смесей, так как присутствие примесей может сильно изменить растворимость.

Методы выделения веществ из состава смесей, по сути, являются также методами очистки индивидуальных веществ. Эти методы могут быть физическими и химическими.

Показанные на рис. 1.16 приемы относятся к числу наиболее применимых.

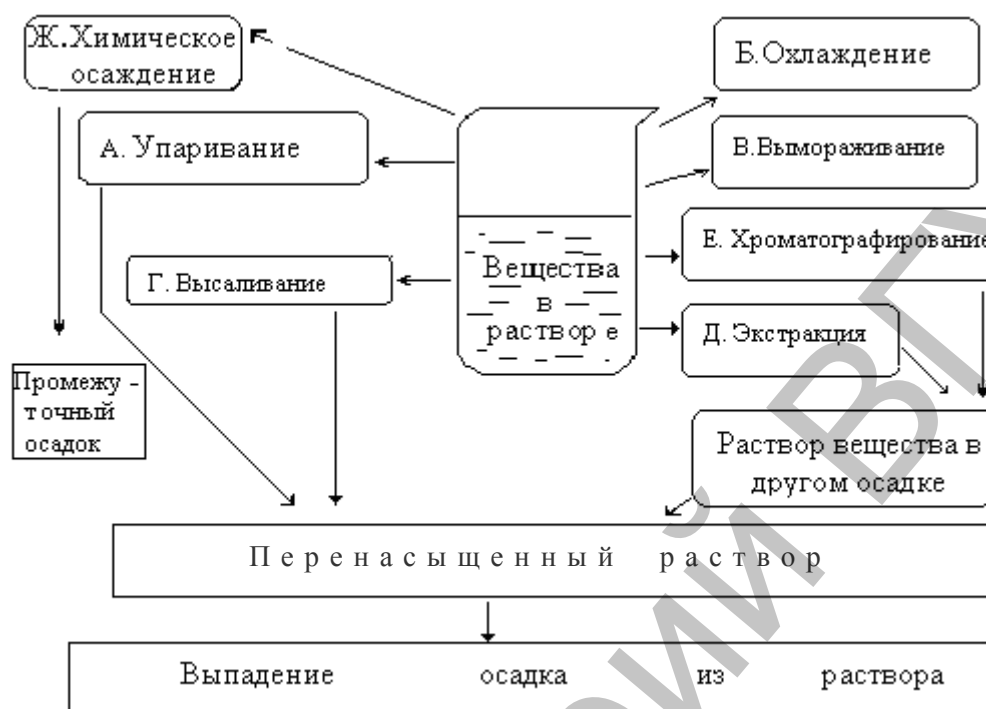


Рис. 1.16. Методы и приемы выделения вещества из растворов.

Методы А, Б, В, Г, Д, Е – физические: их суть сводится к созданию пересыщенных растворов. В основе метода Ж лежат химические реакции.

Выделение из растворов твердой фазы называют *кристаллизацией*. Из растворов может выделяться также жидкая фаза. Для краткости и твердые и жидкие выделяемые вещества в дальнейшем называются осадками.

Методы А, Б, В, Г, Д, Е – физические: их суть сводится к созданию пересыщенных растворов. В основе метода Ж лежат химические реакции.

Выделение из растворов твердой фазы называют *кристаллизацией*. Из растворов может выделяться также жидкая фаза. Для краткости и твердые и жидкие выделяемые вещества в дальнейшем называются осадками.

Упаривание – удаление части растворителя для получения более концентрированных растворов. Воду обычно упаривают в открытых сосудах, «на воздухе», а органические растворители «отгоняют», т.е. переводят в пар при кипении с последующей конденсацией паров в приемнике. Небольшие количества низкокипящих органических растворителей также иногда упаривают на воздухе. Упаривание можно проводить без нагревания: на открытом воздухе; в вакууме; над поглотителем в эксикаторе.

Это длительные процедуры. Поэтому упаривают, обычно, при нагревании, соблюдая ряд правил:

- не перегревать; использовать или водяные бани, воздушные, или же работать на асбестовых сетках; *жидкость не должна кипеть*;

- никогда *не упаривать досуха*, могут возникнуть такие осложнения как разложение вещества, образование твердых взрывоопасных пероксидов; обычно удаление растворителя ведут до появления твердой пленки вещества на поверхности горячего раствора (но не на стенках!);

- упаривать следует из сосуда с большой поверхностью, обычно из фарфоровой чашки;

- продувка воздуха увеличивает скорость упаривания (вытяжка, вакуум – насос);

- для равномерного нагрева жидкости ее изредка помещивают осторожным покачиванием сосуда, одновременно снимая накипь на стенках.

При упаривании могут возникать осложнения, которые следует заранее предвидеть и принять соответствующие меры. Исследователь должен подумать:

- не будет ли выделяемое вещество окисляться на воздухе в ходе упаривания? Принятые меры – растворы легко окисляющихся веществ упаривают в атмосфере индифферентных газов (CO_2 , N_2 и т.д.);

- как будут вести себя при упаривании растворы летучих веществ (I_2 , органические вещества)? В этом случае следует подобрать другой метод;

- возможно ли термическое разложение вещества при упаривании? Необходимо помнить, что температура разложения, указанная в справочнике, является ориентировочной: разложение в меньшей степени происходит при гораздо более низкой температуре;

- существует ли опасность гидролиза выделяемого вещества? Как подавить гидролиз? Принимать меры следует в соответствии с принципом Ле-Шателье, сдвигая равновесие в сторону исходных веществ;

- не помешает ли при дальнейшей работе с веществом тот факт, что при упаривании образуются кристаллогидраты различного состава. Как избежать этого осложнения? Упаривание вести при различной температуре.

Недостатки и ограничения упаривания можно устранить упариванием в вакууме. Вакуумное выпаривание проводят в герметичных сосудах с отводом испаряющейся жидкости. В этом

случае можно понизить температуру. Применяют вакуумное выпаривание для концентрирования растворов, направляемых в дальнейшем на кристаллизацию термолабильных веществ. При выпаривании под вакуумом не допускают кипения растворов, так как есть опасность уноса капель и выделения из них твердой фазы в трубках, связанных с вакуумной системой.

Полезно помнить, что выражения, характеризующие различные операции в прописях методов исследования: *упаривание, выпаривание, нагревание, кипячение*, обозначают различные операции. Поэтому в случае упаривания посуду следует ставить на баню, асбестовую сетку для (уменьшения температуры). А в случае кипячения следует пользоваться стеклянной посудой с маркером ТС (термостойкое), доводить жидкость до кипения.

Охлаждение. Как способ выделения вещества из растворов, охлаждение эффективно лишь в случае, если растворимость вещества заметно падает с понижением температуры. Охлаждение можно вести холодной водой или в банях: водяных, ледовых (смесь измельченного льда и воды), солевых (смесь соли и льда). Например, 1 часть NaCl + 5 частей льда дают $t \approx -10^\circ\text{C}$. Рабочий раствор следует время от времени помешивать для равномерного охлаждения.

Внимание! Охлаждение не должно быть слишком резким: при быстрой смене температур выпадает загрязненный мелкокристаллический осадок.

Вымораживание растворителя. Вымораживание растворителя – перевод части растворителя в кристаллическое состояние и отделение кристаллов от раствора, что увеличивает концентрацию вещества. Метод основан на известной способности раствора замерзать при более низкой температуре, чем растворитель. Недостаток метода – большие потери вещества, т.к. часть раствора адсорбируется поверхностью кристаллов. Преимущество – способ удобен при работе с термически нестойкими или летучими веществами.

Высаливание. Высаливание основано на понижении растворимости выделяемого вещества при добавлении к раствору так называемых, высаливателей. Механизм их действия самый различный, но сводится к связыванию воды, вследствие чего происходит кристаллизация. Высаливатель должен подчиняться следующим требованиям:

- хорошая растворимость в том растворителе, из которого идет высаливание;
- плохая растворимость выделяемого вещества в самом высаливателе;
- инертность к веществу и растворителю.

Для высаливания могут быть использованы разнообразные вещества.

Из водных растворов – *это жидкости*: спирты, ацетон, смесь спирта с эфиром; из органических растворителей – другие растворители (в том числе и вода). Например, для высаливания медного купороса из воды удобны этиловый спирт и пропиловый спирты, но не бутиловые. Комплексные и двойные соли также высаливают из воды этиловым спиртом.

Неорганические соли, особенно для понижения растворимости органических веществ в воде (NaCl; NH₄Cl; (NH₄)₂SO₄).

При высаливании электролитов эффективно действуют *одноименные ионы*. Их лучше брать в составе кислот, так как посторонние катионы металлов адсорбируются и плохо удаляются с поверхности осадков.

В отдельных случаях для высаливания применяют насыщение растворами газов (HCl; CO₂; SO₂; NH₃). Механизм их действия различен: иногда это влияние одноименного иона



иногда – связывание примесей, что устраняет помехи для выделения веществ из растворов и т.д.

Добавление высаливателей следует проводить постепенно, порциями при помешивании. В противном случае выпадают грязные вещества, как и при быстром охлаждении. По тем же причинам не рекомендуется вести высаливание из очень концентрированных растворов. Однако, при сильном разбавлении высаливатель не «срабатывает»: в этом случае рекомендуется упаривать раствор до положительной пробы на высаливание. В биохимических исследованиях проводят высаливание белков, используя для этого насыщенные растворы солей и органические растворители, понижающие растворимость белков.

Способы повышения чистоты осадков, выделяемых из растворов

Окклюзия – механический захват примесей вместе с маточным раствором. Главная причина окклюзии – адсорбция, особенно заметная для мелкокристаллических и аморфных осадков. Для уменьшения адсорбции стремятся получить кристаллы средних размеров (помнить о постепенном охлаждении), а также выделять вещества из умеренно концентрированных растворов.

Уменьшить окклюзию можно *отжиманием* твердых осадков (при вакуумном фильтровании). Для отжимания можно использовать стеклянные пробки от склянок с плоской поверхно-

стью или специально изготовленными отжималками (для фильтрования «на гвоздике»), для этого расплавляют конец стеклянной палочки и прижимают к термостойкой поверхности.

Для лучшей очистки используется промывание осадка. Промывка вещества на фильтре не освобождает от адсорбированных примесей из-за кратковременности контакта с чистым растворителем (десорбция идет медленно). Наиболее эффективна промывка декантацией.

Низкоплавкие вещества (обычно органические) часто выделяются в виде «масла», захватывающего сравнительно маточного раствора. «Масло» стремятся закристаллизовать или внесением «затравки» или потиранием палочкой о стенки сосуда, или повторным растворением в чистом растворителе и медленным выделением осадка из не очень концентрированного раствора.

Если выделяемое вещество в обычных условиях – жидкость, то захваченные примеси удаляют промыванием в делительной воронке, после высушивания вещество перегоняют.

Экстракция как метод выделения и очистки веществ

Теоретические основы экстракции

Метод экстракции, или извлечения, основан на переводе извлекаемого вещества из твердой или жидкой фазы в другую, жидкую фазу, называемую *экстрагентом* (рис.1.17). Метод основан на способности растворителя (экстрагента) избирательно (селективно) растворять компоненты разделяемой смеси.

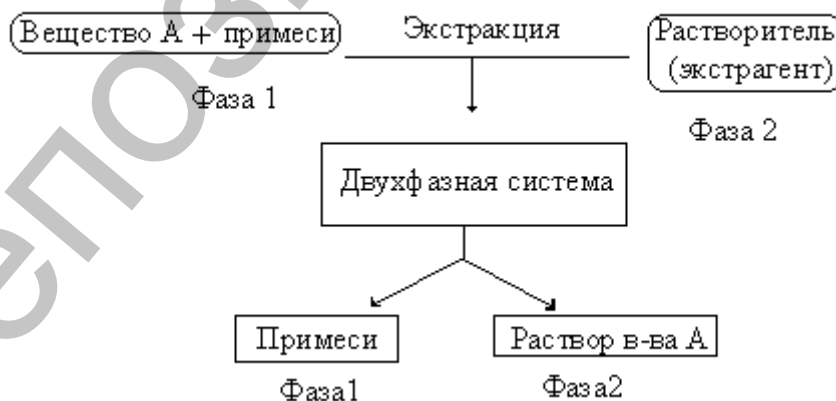


Рис. 1.17. Схема метода экстракции.

Экстрагент подбирается так, чтобы извлекаемое из смеси вещество (или несколько веществ) *избирательно* в нем растворялись. Очистка достигается за счет перехода основного вещества А в растворитель-экстрагент и отделения примесей, остающихся в исходной фазе (рис. 1.17), или же, напротив, за счет перехода

примесей в экстрагент, в результате чего в исходной фазе остается очищенное основное вещество (нарисуйте схему очистки для этого случая самостоятельно).

Метод экстракции широко используется не только для очистки веществ, но и для извлечения нужных компонентов из различных природных объектов, например, жиров и масел из семян. На экстракции органическими растворителями – экстрагентами жировых и красящих веществ основана химическая чистка одежды.

При экстракции из твердой фазы экстрагент подбирают так, чтобы растворимость в нем извлекаемого вещества была на несколько порядков выше, чем у прочих компонентов.

Экстракция из жидкой фазы в жидкую подчиняется закону распределения Нернста: отношение концентраций третьего компонента в обеих жидких фазах при определенной температуре есть величина постоянная и не зависит от величины концентраций в отдельности.

$$\frac{C(\text{вещества})_1}{C(\text{вещества})_2} = k_{\text{распр.}} = \text{const для данной пары растворителей и при постоянной } t^{\circ}$$

Где $C(\text{вещества})_1$ – концентрация третьего компонента в первом жидком слое; $C(\text{вещества})_2$ – концентрация третьего компонента во втором жидком слое; $k_{\text{распр.}}$ – коэффициент распределения.

Обычно объем экстрагента составляет $\approx \frac{1}{3} \dots \frac{1}{5}$ от объема исходной фазы. Но даже если берется больший объем, однократная экстракция не может быть эффективной.

Пример 1.10. 100 мл водного раствора, содержащего 10 г вещества, проэкстрагировали 50 мл эфира. После отгонки эфира получили 6 г вещества. Сколько раз следует повторить экстракцию, чтобы потери вещества в исходном растворе не превышали 0,1 от исходной массы.

Дано:

$$m_{1\text{в-ва(общая)}} = 10 \text{ г}$$

$$m_{2\text{в-ва(эфир)}} = 6 \text{ г}$$

$$V_{\text{водного р-ра}} = 100 \text{ мл}$$

$$V_{\text{эфира}} = 50 \text{ мл}$$

$$w(\text{потери}) = 0,1$$

Найти:

кратность экстракции

Решение

$$1) m_{2\text{в-ва(вода)}} = 10 \text{ г} - 6 \text{ г} = 4 \text{ г}$$

$$2) C_{\text{эф.}}(\text{в-ва}) = \frac{6 \text{ г}}{M(\text{в-ва}) \cdot 0,05 \text{ л}};$$

$$3) C_{\text{H}_2\text{O}}(\text{в-ва}) = \frac{4 \text{ г}}{m(\text{в-ва}) \cdot 0,1 \text{ л}}$$

$$4) k_{\text{распр}} = \frac{6 \text{ г} \cdot M(\text{в-ва}) \cdot 0,1 \text{ л}}{M(\text{в-ва}) \cdot 0,05 \text{ л} \cdot 4 \text{ г}} = 3$$

Молярные массы в дальнейшем можно не учитывать.

5) Вторая экстракция 50 мл свежего эфира;
в эфир перешло x г вещества; в воде осталось $(4-x)$ г;

$$3 = \frac{X \cdot 0,1л}{0,05л(4 - X)г}; \quad x = 2,4 \text{ г}; \quad m_4(\text{в-ва в воде}) = 4 - 2,4 = 1,6(\text{ г})$$

По условию, потери не должны превышать 0,1 от 10 г, т.е. 1 г. Следовательно, экстракцию нужно повторить еще раз.

В общем случае количество вещества (n_k), остающегося в исходном растворе после n -экстракции, определяют по формуле:

$$n = n_{\text{исх}} \left(\frac{k \cdot V}{kV + V_1} \right)^x$$

где V – объем начального раствора, V_1 – объем экстрагента, k распр. – коэффициент распределения; x – число экстракций.

Если k распр. > 1 , то можно ограничиться 2–3 экстракциями малыми объемами экстрагента. При k распр. < 1 используют непрерывную экстракцию.

О технике экстрагирования см. практикум.

Перекристаллизация как метод очистки

Общая характеристика метода. Важнейшим способом очистки твердых веществ является кристаллизация.

Перекристаллизация основана на переводе твердого вещества в раствор и последующем выделении этого вещества из раствора. При этом важно, чтобы по основному веществу раствор был насыщен, а по примесям – ненасыщен; в таких условиях из раствора будет выделяться преимущественно основное вещество. Приемы приготовления и техника работы с насыщенными растворами – вот первый этап овладения методом перекристаллизации.

Перекристаллизация может быть политермическая и изотермическая. Первую применяют в том случае, если растворимость вещества при различных температурах заметно различается и если вещество индифферентно к повышению температуры; в противных случаях используют изотермическую перекристаллизацию.

Выбор растворителей для перекристаллизации – важнейший этап в реализации метода. Первоначально при выборе растворителя руководствуются старым, установленным на соединениях более прочного строения правилом: «подобное растворяется в подобном», т.е. соединение хорошо растворимо в растворителях, химически и по структуре близких с растворенным веществом. Для подбора растворителя можно пользоваться следующей информацией (табл. 1.4).

Для неорганических веществ обычно используют воду и водно-спиртовые смеси; для органических соединений выбор

растворителей значительно шире: помимо воды и спирта широко применяют ацетон, различные углеводороды, их галогенозамещенные и пр. Еще большие возможности предоставляют смеси растворителей: если в одном из растворителей вещество хорошо растворимо, а в другом – плохо, то их смесь оказывается удобной для работы.

Таблица 1.4

Подбор растворителя

Класс соединений	Хорошо растворимы в следующих растворителях
Углеводороды	Углеводороды, эфир, галогенопроизводные углеводородов.
Галогенопроизводные углеводородов	
Простые эфиры	Сложные эфиры.
Углеводороды, Амины	
Сложные эфиры	
Нитросоединения	
Нитрилы	Спирт, диоксан, уксусная кислота.
Кетоны	
Альдегиды	
Фенолы	Спирт, вода.
Амины	
Сульфокислоты	
Спирты	
Карбоновые кислоты	
Соли	Вода

В любых случаях растворитель должен быть: а) пассивным по отношению к очищаемому веществу и к изменению температуры; б) легко удаляться с поверхности кристаллов при промывке и высушивании; в) хуже (или лучше) растворять примеси, чем основное вещество, причем первое предпочтительнее, так как уменьшается вероятность соосаждения примесей при выделении основного вещества. Кроме того, растворимость вещества в выбранном растворителе не должна быть слишком высокой, поскольку кристаллизация из концентрированных растворов обычно менее эффективна и осложнена технически. Как правило, нежелательно, чтобы массовая доля вещества в насыщенном растворе была более 40%.

Если очищаемое вещество загрязнено окрашенными примесями, то при перекристаллизации используют адсорбенты: в

случае воды и спирта – *активированный уголь*, а в неполярных растворителях – *оксид алюминия*. Адсорбент должен быть измельчен в порошок и взят в количестве 2–4% от массы очищаемого вещества. При работе с активированным углем обычно проводят 5–15-минутное кипячение смеси, с оксидом алюминия работают без повышения температуры.

Внимание! Перед добавлением осветляющих адсорбентов следует немного охладить раствор, т.к. эти вещества могут интенсифицировать процесс кипения и привести к энергичному, взрывообразному вскипанию. Из активированного угля выделяется много воздуха, который вызывает вспенивание.

Перекристаллизация заканчивается *высушиванием* – удалением остатков растворителя, которые являются, по существу, примесями, и обычно вредят дальнейшей работе с веществом. В учебных лабораториях для твердых веществ используют следующие способы высушивания:

- между листками фильтровальной бумаги – *способ, удобный только для крупнокристаллических осадков*;
- на воздухе, в тонких слоях, при периодическом перемешивании;
- на воздухе в тонких слоях, но с подогревом на воздушной бане;
- высушивание в термостатах при температурном контроле (регулируемых сушильных шкафах);
- выдерживание в эксикаторах над поглотителями паров растворителя; *способ требует осторожного применения в случае кристаллогидратов, которые над осушителями могут терять часть кристаллизационной воды и становиться веществами неопределенного состава*;
- то же, что предыдущий, но используется вакуум-эксикатор;
- высушивание в специальных вакуум-пистолетах над поглотителем и при нагревании; для организации такого высушивания требуется сборка прибора, самодельного или заводского.

Политермическая перекристаллизация

Этот вид перекристаллизации основан на различии в растворимости вещества при низкой и повышенной температурах (рис. 1.18).

Очистка достигается за счет того, что часть примесей к основному веществу нерастворима в выбранном растворителе и

удаляется при горячем фильтровании, когда основное вещество еще находится в растворе.

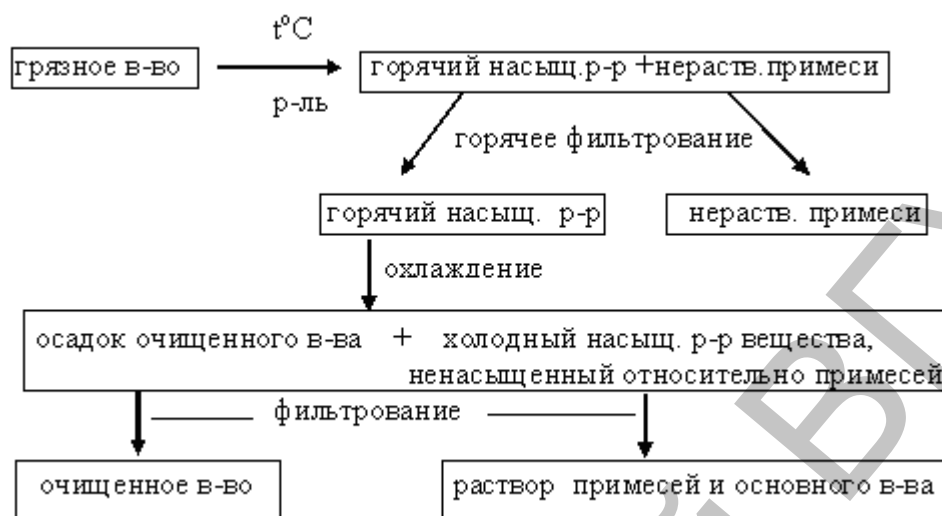


Рис. 1.18. Схема политермической перекристаллизации.

Растворимые же примеси остаются в растворе после охлаждения, так как из-за малого их содержания в грязном веществе (на то они и примеси, а не равноценные компоненты смеси!) раствор примесями *не насыщен*. Основное же вещество после охлаждения горячего насыщенного раствора выпадает в осадок, поскольку растворимость его в холодном растворителе, по условию, значительно ниже, чем в горячем.

Для реализации этой схемы должна быть решена главная проблема: *подбор растворителя для перекристаллизации*.

Приступая к выбору, сначала принимают во внимание общие требования к растворителям (см. выше), а затем руководствуются специфическим для политермической перекристаллизации требованием: *растворимость вещества в нем при различных температурах должна заметно различаться*. Выбор по этому критерию можно осуществить двумя путями:

1. Используют справочные данные о растворимости вещества при различных температурах. В случае неорганических веществ такие данные приводятся в справочниках, главным образом для воды; количественные данные по растворимости органических веществ не систематизированы и лишь в случае наиболее распространенных веществ их можно найти в справочной литературе. Качественные данные («р» — растворимы, «н» — нерастворимы) для органических веществ приведены также в справочниках.

2. Если сведений о растворимости вещества нет, растворитель подбирают *опытным путем*: навеску вещества около 0,1 г обрабатывают сначала 1–2 мл холодного растворителя и, убедившись в плохом растворении, осторожно нагревают. Если даже

при кипении вещество растворилось не полностью, добавляют 0,3–0,5 мл растворителя и снова нагревают. Растворитель считается непригодным для перекристаллизации, если взятая навеска легко растворилась при слабом нагревании в 1 мл или же если она не растворяется даже при кипячении в 3-х мл.

Если данные приводятся, находят значения коэффициентов растворимости (K_s) при комнатной (или более низких температурах) и при температурах, близких к температуре кипения растворителя; например, в случае воды, для 80–90°C. Желательно, чтобы коэффициенты растворимости при выбранных температурах отличались по меньшей мере в *полтора раза* (или около того), а значение высокотемпературного коэффициента растворимости не было слишком высоким, чтобы не работать с концентрированными растворами ($K_s < 60$). Впрочем, в исключительных случаях эти оптимальные условия приходится нарушать.

(В настоящее время принято следующее определение коэффициента растворимости: «Растворимость или коэффициент растворимости – масса растворенного вещества, насыщающая растворитель объемом 1 л при данной температуре (г/л)»).

Расчеты с использованием найденных коэффициентов позволяют:

а) найти *объем* растворителя, требуемого для перекристаллизации определенной навески вещества;

б) определить *навеску* грязного вещества для получения заданной массы очищенного препарата;

в) высчитать *потери* вещества в растворе, а также решить ряд других задач, возникающих в ходе эксперимента. Приведем примеры их решения путем составления пропорциональных соотношений (есть и другие варианты решений).

Пример 1.11. Пусть требуется перекристаллизовать 8 г некоего вещества из воды.

Решение:

Для проведения работы нужно найти *объем* растворителя и оценить возможные *потери*, чтобы продумать ход эксперимента.

1. По справочнику находят: $K_s(0^\circ\text{C}) = 7 \text{ г}$;

$K_s(90^\circ\text{C}) = 15 \text{ г}$.

2. Для приготовления горячего насыщенного раствора нужно:

На 15 г в-ва требуется 100 г воды
на 8 г — «—» $X \text{ г}$

$$\frac{15}{8} = \frac{100}{x} \Rightarrow x = 53,3 \text{ (г)}$$

3. После охлаждения горячего насыщенного раствора до 10°C в растворе останется:

$$\begin{array}{l} 7 \text{ г в-ва} \quad \text{растворяется в } 100 \text{ г воды} \\ y \text{ г в-ва} \quad \text{— « } \quad \text{в } 53,3 \text{ г} \\ \frac{7}{y} = \frac{100}{53,3} \Rightarrow y = 3,71 \text{ г}, \end{array}$$

что составляет более 46% ($\frac{3,71}{8} \cdot 100\%$) от взятого количества.

Потери велики. Если не удастся подобрать другой растворитель, в котором потери будут меньше, то холодный раствор после отделения чистого вещества можно упарить до начала кристаллизации. После охлаждения выпадет дополнительное количество вещества, однако оно часто бывает более загрязненным из-за соосаждения примесей, концентрация которых в упаренном растворе увеличилась. Как видно из приведенного примера, для расчета нужно знать массу взятого для перекристаллизации вещества. Поскольку справочные значения K_s всегда приводятся на массу безводного вещества, при работе с кристаллогидратами делают пересчет.

Пример 1.12. Рассчитать объем воды, требуемый для перекристаллизации 12,5 г кристаллогидрата (кр/г) щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение:

1. Находят справочные данные: $K_s(0^{\circ}\text{C}) = 3,54 \text{ г}$; $K_s(20^{\circ}\text{C}) = 9,5 \text{ г}$;

$K_s(70^{\circ}\text{C}) = 35,7 \text{ г безводного вещества (б/в)}$.

2. Делают пересчет массы кр/г на безводную кислоту:

$$\begin{array}{l} M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) 126 \text{ г/моль соответствует } M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) 90 \text{ г/моль} \\ m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) 12,5 \text{ г} \quad \text{— « —} \quad m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) X \text{ г} \\ \frac{126}{12,5} = \frac{90}{x} \Rightarrow x = 8,93 \text{ (г)} \end{array}$$

3. Рассчитывают объем воды для приготовления горячего насыщенного раствора:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г воды при } 70^{\circ} \text{ растворяет } 35,7 \text{ г б/в кислоты} \\ y \text{ г воды} \quad \text{— « —} \quad 8,93 \text{ г б/в кислоты} \end{array}$$

$$\frac{100}{y} = \frac{35,7}{8,93} \Rightarrow y = 25 (\text{г/мл}) \text{ воды,}$$

необходимо для приготовления горячего раствора.

Кристаллизационной водой, содержащейся в навеске кислоты, пренебрегаем, поскольку техника эксперимента при перекристаллизации, как будет видно из дальнейшего, столь высокой точности объемов растворителя не требует.

4. Оценивают потери кислоты в холодном растворе. Если охладить горячий насыщенный раствор до 20°C, то в растворе останется:

100 г воды растворяет 9,5 г б/в кислоты
25 г воды — « — а г б/в кислоты,

$$\frac{100}{25} = \frac{9,5}{a} \Rightarrow a = 2,38 \text{ (г)},$$

что в пересчете на кристаллогидрат составит:

$$m(\text{кр} / \text{г}) = \frac{2,38}{0,714} = 3,33 \text{ (г)}$$

Потери можно уменьшить, если охладить раствор до 0°C :

В 100 г H₂O растворяется 3,54 г б/в к-ты
в 25 г — « — в,

$$\frac{100}{25} = \frac{3,54}{v} \Rightarrow v = 0,88 \text{ г},$$

что в пересчете на кристаллогидрат составит:

$$m(\text{кр} / \text{г}) = \frac{0,88}{0,714} = 1,23 \text{ (г)};$$

(где 0,714 – массовая доля H₂C₂O₄ в кристаллогидрате).

Итак, 1,23 г кристаллогидрата будут потеряны в растворе, а 3,33 – 1,23 = 2,1 (г) кристаллогидрата дополнительно выпадет в осадок, причем вещество будет более чистым, чем, если бы маточный раствор пришлось упаривать.

Столь заметный выигрыш получен из-за значительной разницы в растворимости вещества при 0°C и 20°C. Это наблюдается не всегда. Поэтому прежде чем затрачивать усилия на охлаждение до 0°C (что требует дополнительного времени и особой охлаждающей ледово-соляной бани), оцените целесообразность своих действий.

Подобным же образом решается задача, если известна масса безводного препарата, а работать (брать навеску) приходится с кристаллогидратом.

Нетрудно заметить, что расчеты в вышеприведенных примерах носят ориентировочный характер.

Несмотря на вынужденные неточности расчетов (примеси изменяют справочные данные), они значительно облегчают экспериментальную работу, которую при отсутствии ориентиров приходится выполнять путем трудоемкого подбора необходимого объема растворителя.

Техника политермической перекристаллизации

1. *Приготовление горячего насыщенного раствора.* Операцию проводят в колбе с обратным холодильником, иначе будут наблюдаться потери растворителя. Помещают в колбу навеску вещества и несколько меньший (~на 10%), по сравнению с рассчитанным, объем растворителя. Нагревают при периодическом помешивании до кипения или до выбранной температуры (учтите, что температура бани на 7–10 выше, чем в нагреваемом сосуде!). Если через 3–5 мин выдерживания при избранной температуре растворения не наступило, добавляют половину растворителя, оставшегося от рассчитанного объема, и снова выдерживают при выбранной температуре. В случае необходимости повторяют добавление растворителя, пока вещество не растворится. Учтите, однако, что раствор может оставаться мутным из-за присутствия нерастворимых примесей.

2. *Горячее фильтрование насыщенного раствора.* Эта операция требует определенных навыков и скрупулезного выполнения; в противном случае нередко всю работу приходится повторять заново. Поэтому, если горячий насыщенный раствор получился прозрачным, без нерастворимых примесей, то операцию можно опустить.

Горячее фильтрование проводят через *нагретую воронку* (!). Подогрев ведут или в сушильном шкафу или в парах кипящего растворителя. Если фильтрование идет медленно, то воронку приходится термоизолировать или даже подогревать в ходе фильтрования, что требует специального оборудования. Хотя обычное фильтрование – более длительный процесс по сравнению с вакуумным, *предпочтительнее* все же работать на обычной химической воронке, т.к. в вакууме горячий растворитель быстро выкипает.

При горячем фильтровании необходимо иметь под рукой небольшое количество (~10мл) горячего чистого растворителя, поэтому *следует его заранее подготовить* в чистой колбочке или пробирке.

Фильтр смачивают несколькими каплями горячего растворителя и немедленно фильтруют горячий насыщенный раствор. Залив на фильтр очередную порцию этого раствора, остаток продолжают подогревать в колбе с обратным холодильником. Если на фильтре начинает выпадать осадок, его следует немедленно растворить небольшим количеством чистого горячего растворителя, иначе начнется массовая кристаллизация и фильтр забьется осадком.

Закончив фильтрование, не забудьте обмыть колбу и воронку малыми объемами горячего растворителя! Делают это обычно 2–3 раза; *суммарный объем растворителя для обмывки не должен превышать 10% от рабочего объема*. В этом случае не произойдет заметного увеличения количества растворителя, так как часть его испаряется при горячем фильтровании. Если обмывка произведена большим объемом растворителя, то раствор может стать ненасыщенным и очищаемое вещество в осадок не выпадет; раствор придется упаривать, что может привести к загрязнению вещества.

3. *Следующий этап – кристаллизация при охлаждении*. Чтобы осадок не был слишком мелким, горячий фильтрат сначала медленно, при помешивании палочкой охлаждают на воздухе и лишь в конце – на охлаждающей бане.

4. *Отделение осадка от маточного раствора* проводят в вакууме по обычным правилам вакуумного фильтрования. После отжимания осадка на фильтре стеклянной пробкой или другим приспособлением, промывают его на фильтре холодным чистым растворителем, *затрачивая на это от нескольких капель до (максимально!) десяти процентов от рабочего объема*. Отнеситесь внимательно к операции промывки! *Чтобы осадок на фильтре не «растаял», оцените по значению K_s допустимый объем промывной жидкости*.

5. *Способ сушки* выбирают в зависимости от характера и устойчивости вещества к термическим и атмосферным воздействиям. Маточный раствор, оставшийся после отделения осадка, может быть использован или для выделения дополнительного количества вещества путем упаривания или в некоторых синтезах, не чувствительных к небольшому количеству примесей.

Методом политермической перекристаллизации в лаборатории химического синтеза очищают, например:

- квасцы $\text{Me(I)Me(III)(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, или другие двойные соли – из воды;
- хлорид аммония, гидрофосфат натрия, нитрат калия, дихромат калия – из воды;
- бензойную и щавелевую кислоты, ацетанилид и др. органические вещества из воды;
- новый неролин из водного спирта; бензальанилин, иодид калия – из спирта.

Изотермическая перекристаллизация

Этот вид перекристаллизации применяется в тех случаях, когда растворимость вещества мало изменяется с изменением температуры или когда повышение температуры нежелательно. Метод менее популярен, чем вышеописанный, из-за необходимости дополнительных, иногда трудоемких операций по выделению вещества из раствора (рис. 1.19).

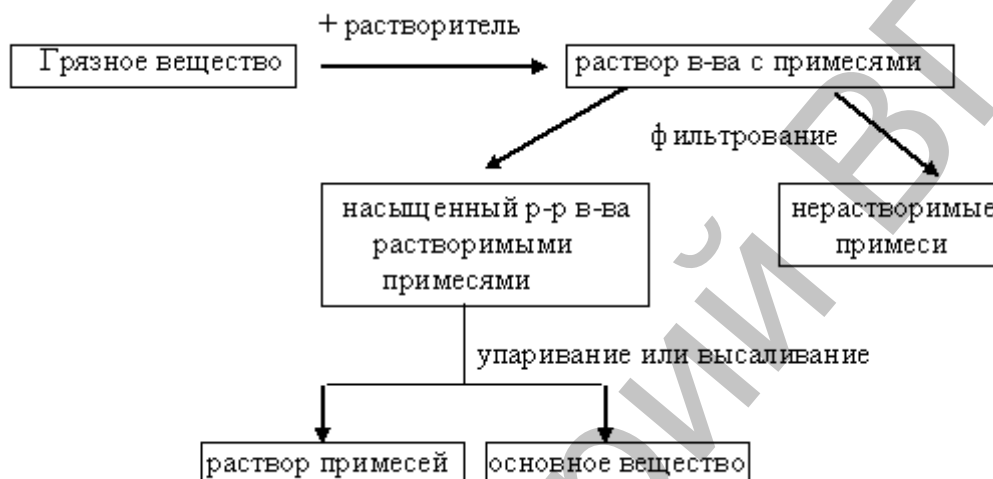


Рис. 1.19. Схема изотермической перекристаллизации.

Нерастворимые примеси отделяются фильтрованием. Затем подбирают такой способ кристаллизации основного вещества, чтобы растворимые примеси оставались в растворе. Чаще всего избирают метод *высаливания*, иногда – *упаривание* при повышенной или комнатной температуре.

Основные приемы проведения работы – практически те же, что и в политермической перекристаллизации. Дополнительно необходимо принять во внимание следующие советы.

- Определив по значению K_s объем растворителя, необходимый для приготовления насыщенного при 20–25°C раствора, растворение взятой навески вещества ведут (если допустимо повышение температуры) при 30–40°C, что убыстряет операции. Работать можно в открытых сосудах.

- Необходимости в горячем фильтровании нет, поэтому отделение нерастворимых примесей можно проводить в вакууме. Разумеется, обмывка сосудов и в этом случае должна производиться так, чтобы не было заметного разбавления раствора (учтите, что в этом случае испарение жидкости невелико), иначе дальнейшие операции затрудняются.

- Выделение очищаемого вещества из раствора методом *высаливания* проводят таким образом: к теплomu или даже горя-

чему (если допустимо повышение температуры) раствору добавляют небольшими порциями высаливатель при перемешивании до тех пор, пока не станет заметным *устойчивое* помутнение раствора. Обычно требуется равный рабочему объем высаливателя или даже вдвое превышающий его. Мутный раствор постепенно охлаждают при периодическом помешивании, пока не закончится выпадение кристаллов.

- После отделения осадка фильтрат можно использовать для регенерации высаливателя, если в качестве такового применялись летучие органические вещества. Если высаливают с помощью газообразных веществ, то процесс приходится вести при низких температурах.

- Высаливание *эффективно* только тогда, когда проводится из *насыщенных* или близких к ним растворов.

- Выделение вещества из раствора методом *упаривания* проводят, как обычно, с учетом термической и гидролитической устойчивости соединения, а также других возможных осложнений.

В лаборатории синтеза методом изотермической перекристаллизации очищают, например: путем высаливания спиртом – сульфат железа (II), сульфаты алюминия и марганца (II), комплексные соединения; высаливанием газообразным хлороводородом – толуолсульфоокислоту, хлорид натрия. Высаливанием из спирта эфиром – новый неролин.

Насыщенные растворы указанных органических и комплексных соединений готовят подбором необходимого объема растворителя, поскольку данных по их растворимости нет.

Перегонка как метод очистки и разделения смесей

Суть метода перегонки состоит в переводе кипящей жидкости в пар, отводе паров от кипящей жидкости и последующей их конденсации.

Различие состава кипящей смеси и пара над ней является необходимым условием разделения и очистки веществ (рис. 1.20).

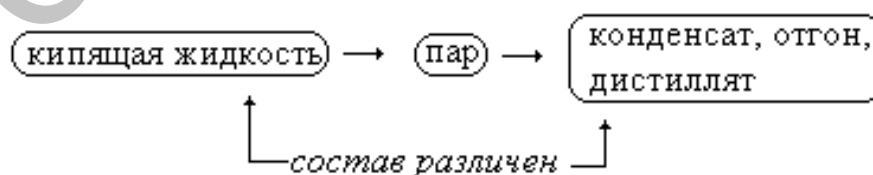


Рис. 1.20. Схема процесса перегонки.

Перегонка относится к числу самых популярных из общедоступных методов разделения и очистки летучих, обычно жид-

ких веществ. Дистилляция воды, перегонка спирта и других органических растворителей с целью их очистки, отгонка растворителей после экстракции, выделение из растительных объектов эфирных масел – вот лишь немногие, хорошо известные примеры использования метода.

Непонимание сути происходящих при перегонке процессов приводит к ошибкам, которые сводят на нет усилия по очистке или разделению веществ. Типичное заблуждение состоит, например, в том, что пытаются простой перегонкой отделить вещество от примесей, температура кипения которых на 20–40 градусов отличается от температуры кипения основного вещества (как в случае смеси этанола с водой и сивушными маслами). Или же полагают, что полученная простой перегонкой дистиллированная вода свободна от всяких примесей, и вдруг с недоумением их там обнаруживают. Чтобы перегонка была действительно результативным методом очистки, нужно знать основные закономерности процессов перегонки.

Физико-химические основы перегонки (как выбрать способ перегонки)

Критерием разделения является температура уходящих равновесных паров.

Выбор способа перегонки и ее результат определяются свойствами разделяемых компонентов: их летучестью, взаимной растворимостью и межмолекулярным взаимодействием в системах. По сочетанию этих свойств можно условно выделить 4 варианта систем (табл. 1.5). Для понимания их особенностей вспомним основные положения теории фазовых равновесий.

Летучесть вещества характеризуется давлением насыщенного пара (упругостью пара) – (P^0). Величина P^0 постоянна для чистого вещества при $t \text{ const}$. С ростом температуры значения P^0 экспоненциально растут. Жидкость закипает, когда $P^0 = P_{\text{атм.}}(P_{\text{внеш.}})$. Температура кипения ($t_{\text{кип.}}$) – это температура, при которой, $P^0 = P_{\text{атм.}}$.

Зависимость между температурой кипения и P^0 обратная: *чем выше летучесть (P^0), тем ниже $t_{\text{кип.}}$* .

Изменение внешнего давления изменяет $t_{\text{кип.}}$. Так, если нормальное давление $P_{\text{атм.}}$ уменьшилось всего на $0,03 \cdot 10^5$ Па, то $t_{\text{кип.}}$ падает почти на 1° .

Таблица 1.5.

**Варианты систем, отличающихся закономерностями
перегонок**

№ варианта		I	II*	III**	IV
Свойства компонентов	Лету- честь	Летучий А + нелетучий В, С	Летуч.(А)+ менее ле- туч.(В)	Летучий А+ менее летучий (В)	Летуч. А+ малолету- чий (В) + нелетучий С, Д
	Растворимость	а) В, С – не растворим в (А) → гете- рогенная смесь б) Раствор В,С в (А) →гомоген- ная смесь	Взаимо- раствори- мы → гомо- ген- ная система	Взаимо- раство- римы → го- моген- ная система	Плохо** раствори- мы друг в друге → гетероген- ная система
	Межмолекулярные взаимодействия (м/м)	в-ва в разных фа- зах → на результат не влияет	(М/м) А...А...А мало отлич. от (м/м) А...В...А	(М/м) А..А..А.. сильно от- личаются от (м/м) А..В..А..	Вещества в разных фа- зах
Р _{парц.} компонен- тов		$P_{\text{парц.}}(A) = P^0(A)$ или $P_{\text{парц.}}(A) < P^0(A)$	з. Рауля: $P_{\text{парц.}}(A) = P_{\text{общ.}} \cdot \chi_{\text{ж}}(A)$	Не подчиня- ются закону Рау- ля	$P_{\text{парц.}}(A) = P^0(A)$
Темпера- тура уходя- щих паров в ходе пе- регонки		Постоянна и равна. $t_{\text{кип.}}(A)$	Изменяется а) непре- рывно; б) скачка- ми	$t_{\text{кип.}}$ азео- тропа $< (t_{\text{кип.}}(A))$ $t_{\text{кип.}}$ -азеот- ропа $>$ $(t_{\text{кип.}}(A),$ (В)	Постоянна. $t_{\text{кип.}}$ смеси $< t_{\text{кип.}}(A)$

Примеры систем	Индив. в-во + механич. примеси. Раствор нелетучих (В) (С) в летучем (А)	а) жидкости А+В; $\Delta t < 120^\circ$ б) жидкости А+В; $\Delta t > 120^\circ \text{C}$	Азеотроп с $\min - t_{\text{кип.}}$ азеотроп с $\max - t_{\text{кип.}}$	Вода + плохо растворимое органическое в-во + смолы;
Вид перегонки для разделения компонентов	Простая перегонка (отгонка)	а) Ректификация; фракц. перегонка б) фракционная перегонка	Азеотропы, перегонкой не разделяются Для отделения избыточного компонента – фракционная перегонка	Перегонка с водяным паром

* Системы могут содержать нелетучие компоненты, которые не влияют на закономерности перегонок (ср. I вар.).

** Если компоненты ограничено растворимы, то в границах растворимости их друг в друге система подчиняется закономерностям II или III.

Если система содержит несколько компонентов, то парциальное давление паров каждого компонента $P_{\text{парц.}}$ или зависит от его мольной доли в растворе или, если компоненты находятся в разных фазах, остается равным P^0 . Суммарное давление паров над смесью веществ подчиняется закону Дальтона:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{парц.}}(A) + P_{\text{парц.}}(B) + \dots \quad (1)$$

$$\text{Примеч.: } P_{\text{парц.}}(A) = P_{\text{общ}} \cdot \chi_{\text{пар}}(A), \quad (2),$$

где $\chi_{\text{пар}}(A)$ – мольная доля вещества (А) в парах; смесь закипает, когда $P_{\text{общ}} = P_{\text{атм.}}$.

I вариант систем (табл. 1.5).

Поскольку летуч лишь (А), для остальных $P_{\text{парц.}} \approx 0$. Отсюда по ур.(1):

$P_{\text{общ.}} = P_{\text{парц.}}(A)$ и по ур.(2): $\chi_{\text{пар}}(A) = 1$, т.е. в парах присутствует только компонент А.

а) Индивидуальное вещество (или вещество + нерастворимые нелетучие примеси: пыль, остатки осушителя и т.д.). На летучесть вещества эти примеси не влияют, т.к. находятся в другой фазе. Поэтому справедливо $P_{\text{парц.}}(A) = P^0(A)$. Кипение наступает, когда $P^0(A) = P_{\text{атм.}}$, т.е. при $t_{\text{кип.}}^0(A)$.

б) Раствор нелетучих веществ (В), (С)... в летучем (А). Летучесть (А) в растворе падает вследствие межмолекулярного взаимодействия.

$P_{\text{пар.}}(A) < P^0(A)$. Значение $P_{\text{пар.}}(A) = P_{\text{атм.}}$ достигается при более высокой t , чем для чистого (А). Пар непосредственно над жидкостью тоже будет иметь более высокую t , чем $t_{\text{кип.}}(A)$, но на выходе из перегонной колбы примет $t = t_{\text{кип.}}(A)$, т.к. не содержит других компонентов и является равновесным по отношению к чистой жидкости (А). Убедитесь в этом на опыте (перегонка раствора (NaCl)).

Итак, *I вариант систем характеризуется постоянной температурой уходящих паров, равной $t_{\text{кип.}}(A)$* . Методом *простой перегонки* можно отделить вещество от нелетучих примесей.

II вариант системы: взаиморастворимые жидкости; межмолекулярное взаимодействие между ними мало отличается от такового в чистых жидкостях. Система близка к идеальным смесям, для которых выполняется закон Рауля:

$$P_{\text{пар.}}(A) = P^0(A) \cdot \chi_{\text{ж.}}(A), \quad (3)$$

где $\chi_{\text{ж.}}(A)$ – мольная доля (А) в жидкости

$$\frac{\chi_{\text{пар.}}(A)}{\chi_{\text{пар.}}(B)} = \frac{P^0(A)}{P^0(B)} \cdot \frac{\chi_{\text{ж.}}(A)}{\chi_{\text{ж.}}(B)}. \quad (4)$$

По условию: $P^0(A) > P^0(B)$; $\frac{P^0(A)}{P^0(B)} > 1$,

Отсюда:
$$\frac{\chi_{\text{пар.}}(A)}{\chi_{\text{пар.}}(B)} > \frac{\chi_{\text{ж.}}(A)}{\chi_{\text{ж.}}(B)} \quad (5)$$

Неравенство (5) означает, что мольная доля (А) в паровой фазе больше, чем в жидкой, т.е. пар над жидкостью обогащен более летучим компонентом – *это первое правило* – необходимое условие разделения летучих веществ методом перегонки.

Второе правило: даже при большом избытке легколетучего компонента (А) раствор закипает при $t > t_{\text{кип.}}(A)$.

3-е правило: доля труднолетучего компонента в жидкости постоянно возрастает, t кипения раствора вследствие этого непрерывно увеличивается, а доля легколетучего компонента в парах падает.

Достаточно полную информацию о поведении раствора летучих веществ при перегонке можно получить, не прибегая к расчетам, а путем анализа фазовых диаграмм. Основные приемы их построения приведены в примере 1.13.

Пример 1.13. Определить по фазовой диаграмме температуру закипания смеси веществ А и В, состав первых капель конденсата (рис. 1.21).

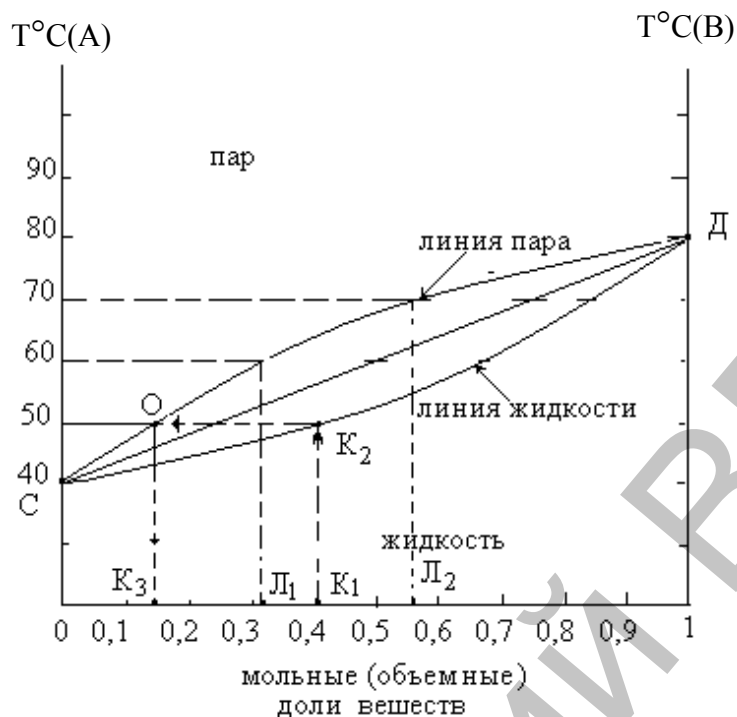


Рис. 1.21. Фазовая диаграмма: $t_{\text{кип.}}$ / состав смеси веществ А и В.

Дано:

$$\chi_{\text{ж}}(\text{A}) = 0,6, \chi_{\text{ж}}(\text{B}) = 0,4$$

Найти: t закип. смеси

$\chi_{\text{пар.}}(\text{A.}); \chi_{\text{пар.}}(\text{B})$ в первых каплях

*Алгоритм построения фазовой диаграммы
(на примере системы «этанол-бутанол»)*

- Строят оси диаграммы, по оси абсцисс отмечают мольные (χ) или объемные (ϕ) доли чистых компонентов смеси, оси ординат служат для определения температуры. Все точки ниже линии жидкости относятся к жидкому состоянию смеси, выше линии пара относятся к парообразному состоянию. Точки внутри этих линий – равновесное состояние: жидкость – пар.

- Откладывают на двух осях ординат температуры кипения ($t_{\text{кип.}}$) чистых компонентов (масштаб не должен быть мелким), соединяют точки прямой СД;

- на оси абсцисс откладываются мольные доли компонентов с учетом $\chi(\text{A}) + \chi(\text{B}) = 1$;

- соединяют точки на осях ординат двумя симметричными кривыми, не сильно их изгибая, поскольку раствор близок к идеальному;

- для определения температуры кипения раствора проводят перпендикуляр из точки (K_1) на оси абсцисс до кривой – «жидкость» → точка (О) и далее из нее температурную горизонталь;

- для определения состава конденсата при температуре кипения из точки пересечения горизонтали с кривой пара (О) опускают перпендикуляр до оси абсцисс $\rightarrow (K_3)$;

- отрезок горизонтали О – К₂ соединяет равновесные состояния: пар – жидкость.

Итак, видно, что раствор закипел при 50°C, а состав пара при этой температуре (т. К₃): $\chi(A) = 0,86$.

Пример 7. Определить по фазовой диаграмме (рис. 1.21) состав фракции отгона 60–70°C.

- Проведя температурные горизонталы от 60° и 70°C до пересечения с кривой пара и далее на ось состава компонентов, получили точки (Л₁) и (Л₂). Состав пара: $\chi_{\text{пар}}(A) = 0,69$ (Л₁); $\chi_{\text{пар}}(A) = 0,44$ (Л₂).
- Содержание компонентов во фракции определяется как среднеарифметическое.

$$\chi_{\text{пар}}(A) = \frac{\chi_A(t, \text{Л}_1) + \chi_A(t, \text{Л}_2)}{2} = 0,565$$

$$\chi_{\text{пар}}(B) = 0,435$$

Таким образом, даже при температурах близких к температуре кипения труднолетучего компонента (т.е. в конце перегонки), в конденсате содержится заметное количество легколетучего компонента.

Отсюда следует 4-е правило: *две близкие по летучести жидкости не удастся разделить методом простой перегонки.*

Легко показать, что чем больше различие в летучести (больше температура кипения), тем в меньшей степени пар обогащается легколетучим компонентом. Принято, что при $t=120^\circ\text{C}$ (а для более строгих требований $\Delta t > 150^\circ\text{C}$) разделение может быть достигнуто 2–3-х кратной фракционной перегонкой.

Когда разделение жидкости перегонкой вызывает затруднения, часто прибегают к приему изменения летучести путем превращения компонентов в производные. Так, если при разделении кислоты и спирта добавить в перегонную колбу основание, то кислота перейдет в нелетучую соль, а система типа II перейдет в более простую I (табл. 1.5). Подобный же прием используется для «упрощения» трех- и многокомпонентных систем.

III вариант: взаиморастворимые жидкости с заметным отклонением от «идеальности». В системах этого типа межмолекулярное взаимодействие различных компонентов заметно отличается от взаимного притяжения молекул в чистых компонентах. Например, система НСООН – толуол характеризуется слабым взаимодействием между различными молекулами, но очень

сильным (Н-связи) между молекулами НСООН. Система далека от идеальности.

Закон Рауля для таких систем не выполняется. Фазовые диаграммы приобретают вид резко изогнутой кривой, на ней появляются точки экстремума (рис. 1.22), в которых кривые пара и жидкости сливаются: *различие в составе фаз исчезает*. Такие точки называют *azeотропными*, а жидкость, отвечающая по составу экстремальной точке, называется азеотропной смесью, или *azeотропом*. Другое название азеотропа – *нераздельнокипящая* жидкость, т.к. ее нельзя разделить на компоненты даже путем ректификации.

Азеотроп имеет постоянную $t_{\text{кип.}}$ при постоянном внешнем давлении. Изменение атмосферного давления меняет и $t_{\text{кип.}}$ и состав азеотропа. Нераздельнокипящая смесь может иметь минимум – $t_{\text{кип.}}$ (примеры 1, 2 в табл. 1.6) или максимум – $t_{\text{кип.}}$ (пример 3 в табл. 1.6). Большая часть известных азеотропов относится к минимальным (min.– $t_{\text{кип.}}$).

Таблица 1.6

Примеры азеотропов

№	Вещества	$t_{\text{кип.}}$ чистых веществ	состав азеотропа	$t_{\text{кип.}}$ азеотропа
1	ацетон гексан	56° 69°	0,6 0,4	50° (min.)
2	бутанол гексан вода	117° 69° 100°	0,03 0,78 0,19	62° (min.)
3	HNO ₃ H ₂ O	83° 100°	0,37 0,63	122° max.

Построение фазовых диаграмм для системы III варианта ясно из рис. 1.22. В отличие от рис. 1.21 здесь появляется «ось азеотропа», разделяющая диаграмму на 2 «петли». Состав жидкости определяется по первоначальной оси абсцисс, а состав конденсата – по второй дополнительной оси «X», в которой каждая петля имеет свое деление: левая – $\chi_{\text{пар}}(\text{A}) + \chi_{\text{пар}}(\text{azeотроп})$; правая – $\chi_{\text{пар}}(\text{azeотроп}) + \chi_{\text{пар}}(\text{B})$.

Алгоритм построения диаграмм $t_{\text{кип.}}$ – состав для азеотропной смеси

- По справочнику определить температуры кипения чистых компонентов, отметить точки (A), (B), на осях температур (ось ординат) чистых компонентов (рис. 1.22). Пример азеотропа 1 в табл. 1.6.

- Отметить справочные данные по количественному составу азеотропной смеси и построить ось азеотропа: χ (ацетона) = 0,6.
- Определив температуру кипения азеотропного состава, провести горизонтальную линию, параллельную оси абсцисс.
- Соединить точки (А) и (В) с точкой (L) и нарисовать кривые пара и жидкости.
- Дорисовать дополнительную ось X для определения состава конденсата.

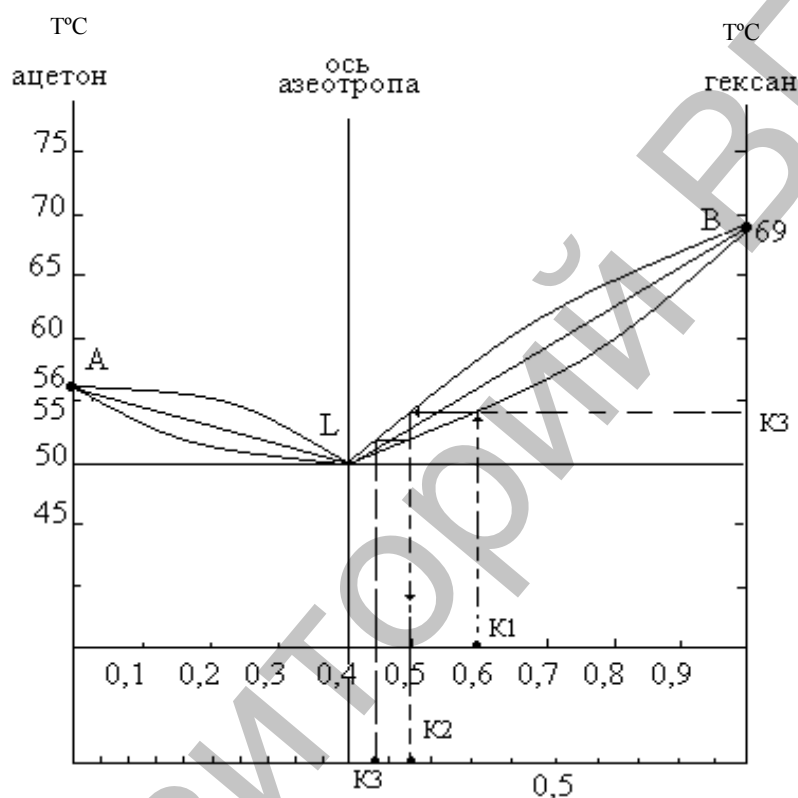


Рис. 1.22. Диаграмма $t_{\text{кип.}}$ – состав смеси: ацетон–гексан (пример 1 из табл. 1.5).

Из диаграммы (рис. 1.22) видно – если состав раствора отвечает азеотропному, то раствор перегонится при постоянной температуре. Различия в составе пара и жидкости не будет наблюдаться.

Пусть один из компонентов смеси избыточен по отношению к азеотропному составу (K_1), тогда при min – азеотропе в первых фракциях преобладает азеотроп, в точке K_2 χ (azeотропа) = 0,85 с примесью избыточного компонента (в данном случае гексана). Перегоняя повторно первые фракции, можно получить почти чистый азеотроп (K_3).

После удаления фракций, содержащих основное количество min – азеотропа, в остатке содержится почти чистый избыточный компонент. На этом основана *азеотропная отгонка*.

Из диаграммы видно, что при простой перегонке температура снизится до 50°C, пока не отгонится весь азеотроп, после этого температура начнет подниматься, и при $t = 69^\circ\text{C}$ начнет перегоняться чистый гексан.

IV вариант: плохо растворимые друг в друге жидкости – гетерогенные смеси.

Главная особенность таких систем в том, что $P_{\text{парц.}}$ отдельных компонентов не зависит от состава жидкости: $P_{\text{парц.}} = P^0$. Отсюда по ур. (1):

$$P_{\text{общ.}} = P_{\text{парц.}}(A) + P_{\text{парц.}}(B) = P^0(A) + P^0(B).$$

Смесь закипает, когда

$$P_{\text{общ.}} = P_{\text{атм.}} = P^0(A) + P^0(B).$$

Следовательно, в условиях кипения:

$$P^0(A) = P_{\text{атм.}} - P^0(B); \quad (6)$$

Итак, кипение наступает, когда $P^0(A)$ еще не достигло внешнего давления, т.е. при температуре меньше чем температура кипения легколетучего компонента (А). Эта закономерность лежит в основе метода перегонки с водяным паром. Легколетучим компонентом (А) является вода, а второй компонент (В) – вещество с высокой температурой кипения (обычно $>180^\circ\text{C}$), плохо растворимое в воде. Поскольку температура кипения смеси ниже 100°C , уменьшается опасность разложения (В) при перегонке; к тому же смолы и прочие нелетучие примеси с водяным паром не летят.

Соотношение мольных долей компонентов в отгоне равно отношению давлений насыщенного пара в чистых жидкостях при температуре перегонки:

$$\frac{\chi_{\text{пар}}(H_2O)}{\chi_{\text{пар}}(B)} = \frac{P^0(H_2O)}{P^0(B)} \quad (7); \quad \text{выводится из уравнения (2).}$$

Температуру перегонки с паром можно вычислить по справочным данным: это температура, при которой сумма $P^0(H_2O) + P^0(B) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, т.е. $P_{\text{атм.}}$. Например, для системы бензол-вода при 69°C давление паров равно:

$P^0(H_2O) = 0,300 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $P^0(C_6H_6) = 0,713 \cdot 10^5 \text{ Па} \rightarrow \Sigma P^0 = P_{\text{атм.}} \rightarrow$ (смесь закипает. Температура, так же как и состав отгона, остаются постоянными в течение всей перегонки (уравнение 7).

Соотношение масс в отгоне (из уравнения 7):

$$\frac{m(H_2O)}{m(B)} = \frac{\chi_{\text{пар}}(H_2O) \cdot M(H_2O)}{\chi_{\text{пар}}(B) \cdot M(B)} = \frac{P^0(H_2O) \cdot M(H_2O)}{P^0(B) \cdot M(B)} \quad (8)$$

Расчет показывает, что если $P^0(B) \approx (0,001 \cdot 10^5 \text{ Па})$ (при $99,6^\circ\text{C}$), то масса воды в отгоне может в 100 и более раз превысить массу (В), что приводит к потерям (В) за счет частичного

растворения. Поэтому вещества с очень низким P^0 (при $\approx 100^\circ\text{C}$) с водяным паром обычно не перегоняют.

Нельзя перегонять с водяным паром вещества, подвергающиеся гидролитическому разложению.

Итак, изучив табл. 1.5 и комментарий к ней, приведенный выше, вариант системы соотносят с целями перегонки (получение чистого вещества, отгон растворителя, удаление примесей или удаление основного вещества). Далее выбирают способ перегонки.

Существует несколько вариантов перегонки, каждый из которых имеет свою сферу применения. Выбор способа перегонки определяется вариантом системы и поставленными целями.

1. Простая перегонка, отгонка.
2. Дробная (фракционная) перегонка.
3. Ректификация.
4. Перегонка с водяным паром – при обычном давлении.

Варианты 1–3 могут осуществляться при обычном и пониженном давлении.

Внимание! За исключением перегонки с водяным паром в остальных случаях необходим температурный контроль уходящих паров. Правильность показания термометра зависит от его положения и скорости перегонки. Если в приемник поступает более 40 капель в минуту, это означает, что жидкость в перегонной колбе сильно перегрета, а уходящий пар нагреет выше своей равновесной температуры. В этом случае показания термометра нельзя использовать для контроля над чистотой собираемой фракции. Во избежание перегрева не следует повышать температуру бани более чем на 20°C выше той, при которой кипит отгоняемая фракция. Необходимо учитывать, что в конце перегонки пар почти всегда перегреет и его температура на $2\text{--}3^\circ\text{C}$ превысит равновесную.

Техника перегонки. На рис. 1.23 изображен прибор для простой перегонки. Колбу заполняют на $3/5$ ее объема. Перед началом перегонки в колбу помещают «кипятильные камушки» (кусочки битого кирпича, фарфора или пемзы). При нагревании жидкости из «кипятильников» выделяется воздух мелкими пузырьками, и этим обеспечивается равномерное кипение. Употреблять «кипятильники» можно только один раз, при охлаждении поры заполняются жидкостью.

Прежде чем начать перегонку, необходимо проверить, что прибор сообщается с атмосферой, иначе произойдет взрыв.

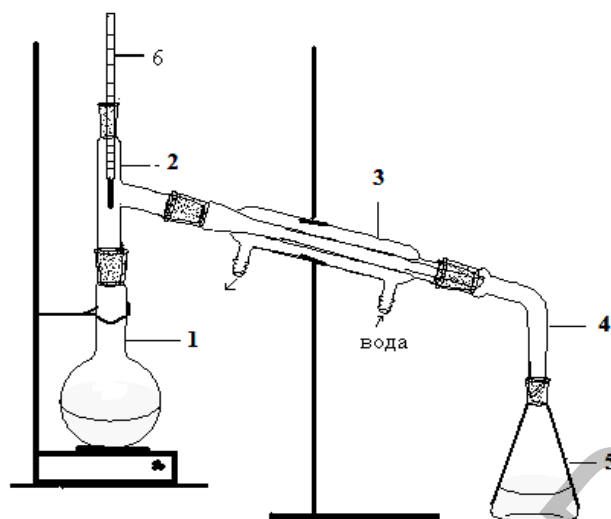


Рис. 1.23. Прибор для простой перегонки: 1– колба реакционная (может быть Вюрца), 2 – насадка Вюрца, 3 –холодильник, 4 – аллонж, 5 – приемник, 6 – термометр.

Вещество нельзя отгонять досуха. Перегонку заканчивают, когда в колбе остается 1–2 мл жидкости.

Горючие, легковоспламеняющиеся жидкости, такие как диэтиловый эфир, перегоняют на заранее нагретой водяной бане, поддерживая температуру приливанием в нее горячей воды, а не нагреванием. Нагревание других горючих жидкостей, с температурой кипения до 100°C (ацетон, этиловый спирт, бензол) производят на водяной бане, которую нагревают на электрической плитке с закрытым элементом.

Чистое вещество перегоняется обычно в узком температурном интервале 1–2°C, в то время как загрязненное летучими примесями перегоняется в широком, нечетко выраженном интервале.

Простая перегонка применяется для следующих целей:

- для окончательной *очистки индивидуальной жидкости*, освобожденной от всех примесей другим методом, например, химическим путем;
- для *отгонки* низкокипящего растворителя (компонента) от нелетучего остатка;
- для *азеотропной отгонки*, при которой подбирают состав жидкости так, чтобы удаляемый компонент был в большом недостатке по сравнению с азеотропным составом. Тогда он весь уйдет с минимум-азеотропа; останется почти чистый избыточный компонент. Так, например, удаляют воду из реакционной смеси, чтобы сдвинуть равновесие этерификации.

Дробная (фракционная) перегонка отличается от простой перегонки только техникой выполнения: отгон собирают не в один приемник, а в разные, разделяя его по температурным фракциям.

Состав каждой фракции примерно определяют по диаграмме. Каждую из фракций подвергают повторной перегонке до тех пор, пока не получат фракции требуемого состава. Метод очень трудоемок и применяется лишь тогда, когда другие методы малоэффективны.

Ректификация – способ перегонки с применением специальных колонок, в которых поднимающиеся пары приходят в равновесие со стекающей им навстречу жидкостью – флегмой (рис. 1.24). Ректификация – это противоточная перегонка, осуществляемая в одну стадию, но являющаяся, по сути, многократным повторением процессов конденсации и испарения на «тарелках» колонки.

Применяя многометровые колонки, в промышленности разделяют ректификацией вещества с $\Delta t_{\text{кип.}} \approx 1^\circ\text{C}$. На лабораторной колонке длиной 0,5 и 1,0 м удастся разделить вещества с $\Delta t_{\text{кип.}} \approx 40^\circ\text{C}$. Ректификацию проводят фракционно, собирая в отдельные приемники индивидуальные вещества с постоянной $t_{\text{кип.}}$ и промежуточные фракции в интервале температур (если таковые образуются при неэффективных колонках).

Условия ректификации:

- перегонка должна вестись медленно (≈ 20 капель/мин), чтобы успевало установиться равновесие на тарелках между жидкой и паровой фазами;
- колонка должна быть термоизолирована от внешнего охлаждения;
- часть конденсата не должна уходить в приемник, а стекать вниз по колонке (флегма).

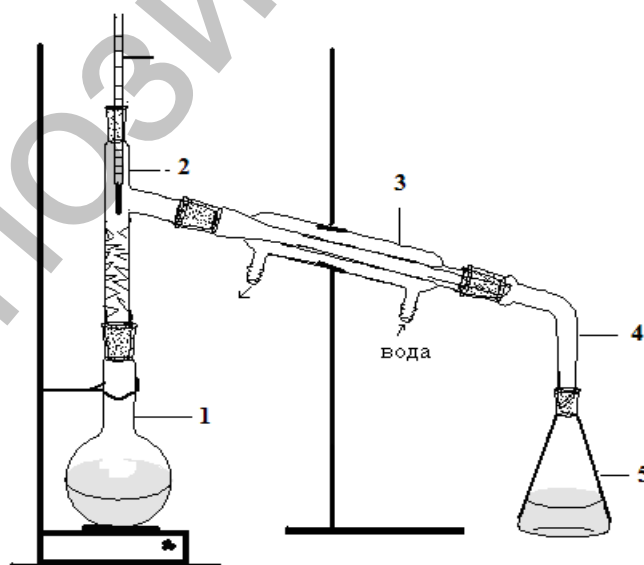


Рис. 1.24. Прибор ректификации: 1 – колба реакционная, 2 – дефлегматор, 3 – холодильник, 4 – аллонж, 5 – приемник, 6 – термометр.

Ограничения метода вытекают из условий его применения. Необходимо достаточное количество перегоняемой жидкости для образования флегмы.

Перегонка при пониженном давлении основана на понижении $t_{\text{кип.}}$ веществ при уменьшении давления.

Перегонка с водяным паром. В основе метода лежат закономерности IV варианта систем.

На рис. 1.25 изображена схема прибора для перегонки с паром.

Очищаемое вещество с небольшим количеством воды помещают в перегонную колбу. Когда вода в парообразователе закипит, перекрывают тройник, направляя тем самым пар в перегонную колбу. Чтобы пары воды не конденсировались в колбе, ее слегка подогревают на асбестовой сетке. При перегонке твердых веществ наблюдается затвердевание его в трубке холодильника. Тогда прекращают подачу холодной воды в холодильник. Пар, поступающий через холодильник нагревает его, при этом расплавляется затвердевшее вещество. После этого включают холодильник очень осторожно, так как от резкого перепада температур холодильник может лопнуть. Перегонку продолжают до тех пор, пока дистиллят перестанет разделяться на две фазы и начнет перегоняться вода.

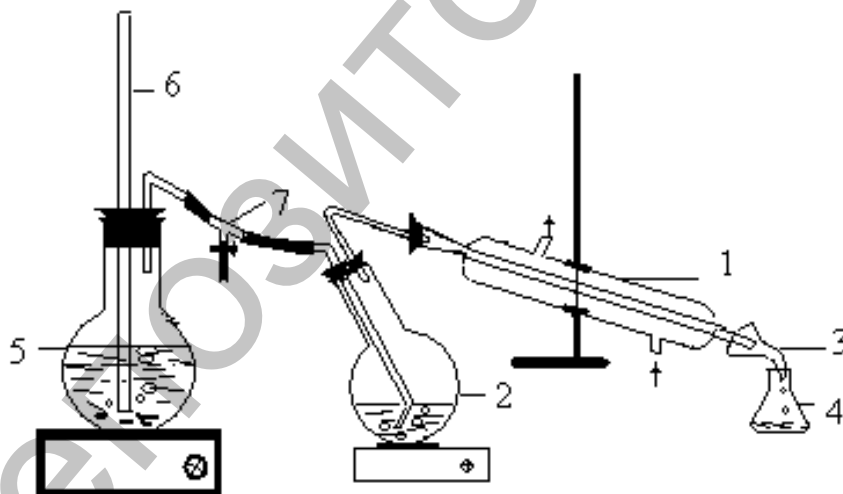


Рис. 1.25. Прибор для перегонки с паром: 1 – холодильник, 2 – колба реакционная (Вюрца), 3 – аллонж, 4 – приемник, 5 – парообразователь, 6 – предохранительная трубка, 7 – тройник.

Открывают зажим на тройнике (осторожно, пар) и прекращают нагревание парообразователя.

Дистиллят разделяют в делительной воронке. Жидкое вещество сушат кусочками прокаленного осушителя. Твердое вещество – между листочками фильтровальной бумаги или другим способом.

Возгонка (сублимация) – процесс перехода твердой фазы в парообразное состояние без плавления. Важным преимуществом возгонки по сравнению с кристаллизацией является исключение из процесса очистки растворителя.

Простейший сублиматор состоит из химического стакана 4 (рис. 1.26).

С возгоняемым веществом и десублимационной воронки 2, через которую пропущена стеклянная трубка 1, закрепленная на конце трубки воронки обрезком резинового шланга (рис. 1.26(а)).

Стакан нагревают на электрической плитке 5. Для увеличения скорости возгонки через трубку 1 подают из газометра слабый ток необходимого газа или воздуха из микрокомпрессора.

Пар возгоняемого вещества омывает внутреннюю поверхность воронки, образуя кристаллы сублимата. Сублиматор на рис. 1.26(б) фарфоровая чашка, накрытая воронкой 1 и нагреваемая на песочной бане 4. Сублиматор на рис. 1.26(в) состоит из колбы и пальчикового холодильника. Сублимацию проводят для очистки твердых веществ.

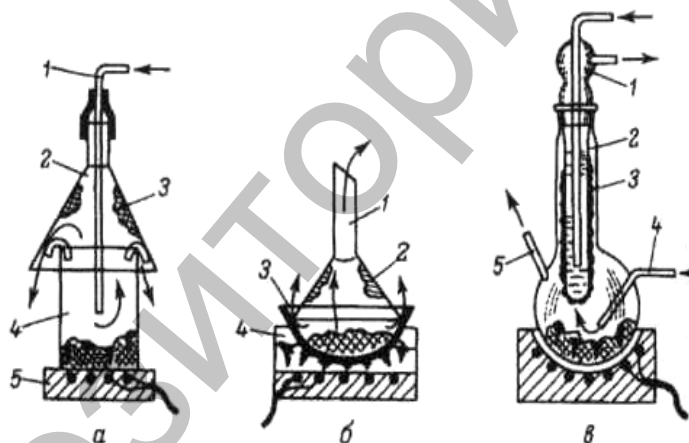


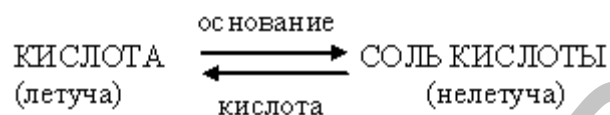
Рис. 1.26. Простейшие сублиматоры.

1.4.2 ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Общая характеристика

В основе химических методов очистки веществ от примесей лежит перевод основного вещества или примесей в нерастворимые или малолетучие производные. Последние отделяют с помощью физических методов: фильтрованием, перегонкой, экстракцией и т.д. Если в производное переводят *основное* вещество, то выбирают такие химические реакции, продукты которых можно легко снова превратить в исходные вещества. Если же превращению подвергаются *примеси*, то можно использовать и необратимые реакции.

Например, коричную кислоту отделяют от примеси бензальдегида следующим способом. Переводят кислоту в соль, обрабатывая ее раствором щелочи; альдегид при этом в реакцию не вступает. Соли – вещества, практически нелетучие, поэтому при перегонке с паром удаляется лишь летучий бензальдегид, а соль остается в водном растворе. Из раствора подкислением выделяют плохо растворимую в воде кислоту. Таким образом, в основу очистки положено *обратимое* кислотно-основное превращение:



Другой пример. Для отделения *примеси* фенола от водного раствора соли органической кислоты используют метод бромирования. Сам фенол до некоторой степени растворим в воде, но продукт его бромирования – трибромфенол практически нерастворим, легко отделяется и отбрасывается. Реакция бромирования необратима, что в данном случае неважно. Если нужно было выделить фенол в чистом виде, то эта реакция уже бы не подошла, так как превратить трибромфенол снова в фенол практически невозможно.

Химические методы очистки основаны или 1) на различии *констант равновесия* реакций какого-либо реагента с основным веществом и с примесями, или же 2) на различии *скоростей* этих реакций. В тех случаях, когда соответствующие количественные характеристики известны, выбор способа химической очистки труда не представляет. Так, в случае неорганических соединений доступны многочисленные термодинамические характеристики различных равновесных реакций: *электродные потенциалы, константы кислотности, произведения растворимости плохо растворимых электролитов, константы нестойкости комплексов.*

Очистка водных растворов солей от примесей других солей на основе различия электродных потенциалов (E) металлов

Метод основан на добавлении к водному раствору соли порошкообразного металла, отвечающего катиону этой соли. Металл должен иметь более сильные восстановительные свойства, чем металлы примесных солей.

Пример 1.14. Можно ли очистить сульфат цинка ZnSO_4 от примесей сульфатов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Na^+ порошкообразным цинком?

Решение

1. Находим по справочнику значения электродных потенциалов E^0 (Me^+/Me).

$$\begin{aligned} E^0(Zn^{2+}/Zn) &= -0,76 \text{ В}; \\ E^0(Fe^{2+}/Fe) &= -0,44 \text{ В}; \\ E^0(Ni^{2+}/Ni) &= -0,25 \text{ В}; \\ E^0(Na^+/Na) &= -2,71 \text{ В}. \end{aligned}$$

2. Восстановительные свойства э/х пары Zn более сильные, чем пары Fe и Ni.

Zn восстановит примесные катионы:
 $Me^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Me \downarrow$

Осадки Ni и Fe, а также избыток Zn отфильтровывают, промывают и отбрасывают. Однако, от примеси Na^+ этим способом избавиться нельзя. Почему?

Метод удобен и эффективен, но сфера его применения ограничена. Так, нельзя использовать активные металлы, легко реагирующие с водой и т.д.

Разделение веществ на основе различий в растворимости производных

Основное правило при выборе «осадителя»: *растворимость производных (гидроксидов, сульфидов, карбонатов и т.д.) основного вещества и примесей должна отличаться на несколько порядков.*

Когда целевое вещество остается в растворе, «осадитель» нужно добавлять в такой форме, чтобы не загрязнять раствор ионами посторонних металлов.

Если компоненты смеси способны окисляться, принимают во внимание растворимость окисленной формы.

Пример 1. 15. Подобрать «осадитель» для очистки хлорида кадмия от примесей хлоридов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} .

Решение

Анализ данных	Методика очистки
1	2
1. По справочнику: та же разница в растворимости производных Cd и Cu, Hg наблюдается в случае сульфидов. $PP(CdS) = 7 \cdot 10^{-27}$; $PP(CuS) = 8 \cdot 10^{-45}$; $PP(HgS) = 4 \cdot 10^{-53}$; $PP(FeS) = 4 \cdot 10^{-27}$	Добавляют к водному раствору очищаемой соли H_2S в количестве 0,1 от количества очищаемого вещества

2. При недостатке «осадителя» в первую очередь осаждаются наименее растворимые соли: CuS, HgS и если «хватает» осадителя, небольшие количества CdS	Выпавший осадок отфильтровывают, промывают, отбрасывают. В растворе остаются соли Cd^{2+} , Fe^{2+}
3. От Fe^{2+} можно освободиться, учитывая, что $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2 \cdot 10^{-42}$ и Fe^{2+} легко окисляется. $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$	Доводят pH до ≈ 4 и кипят раствор до завершения окисления и гидролиза (проба на Fe^{2+})
4. Гидроксид кадмия (II) в этих условиях не образуется: $\text{ПР}(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 4 \cdot 10^{-15}$	Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отфильтровывают, промывают, отбрасывают
5. Раствор очищенной соли Cd^{2+} упаривают, предварительно подкислив HCl для предотвращения гидролиза	

Возможен и иной путь решения: подбирают «осадитель» для основного вещества. Осадок после отделения обрабатывают подходящим реагентом, чтобы вернуть в исходную форму выделяемое вещество.

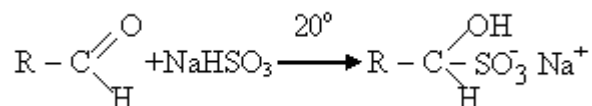
Количественные значения растворимости органических производных в справочниках обычно отсутствуют. Поэтому при выборе «осадителя» руководствуются сведениями о качественных реагентах – «осадителях» того или иного класса органических соединений.

Пример 1.16. Выделить из смеси жидких, плохо растворимых в воде органических соединений бутаналь.

Решение

1. Специфическим реагентом на карбонилсодержащие является гидросульфит натрия.

2. Добавляем к жидкой смеси насыщенный водный раствор NaHSO_3 , взбалтываем. Выпадает осадок гидросульфитного производного альдегида.



3. Осадок отфильтровывают, промывают спиртово-эфирной смесью для удаления органических примесей.

4. Осадок нагревают с водой: при этом происходит разложение гидросульфитного производного на составные части.

5. Плохо растворимый в воде бутаналь отделяют от воды в делительной воронке (или экстрагируют эфиром), высушивают, перегоняют.

Разделение веществ на основе различий в константах нестойкости комплексов ($K_{\text{нест.}}$)

Пример 1.17. Очистить сульфат меди (II) от примеси сульфата свинца (II) .

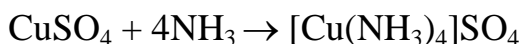
Решение

1. Используют различие в устойчивости аммиакатов.

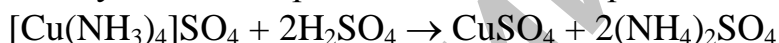
$$K_{\text{нест.}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2 \cdot 10^{-13}$$

Свинец устойчивого аммиаката не дает.

2. Добавляют к смеси солей 2-х кратный избыток водного раствора аммиака. Образуется ярко-синий раствор комплекса меди и осадок гидроксида свинца:



3. После отделения осадка добавляют к раствору комплекса серную кислоту до кислой реакции. Комплекс разлагается:



4. Раствор соли упаривают, осадок перекристаллизовывают из воды.

Использование химических методов для очистки органических соединений

Химические методы очистки используются во многих методиках по синтезу органических соединений. Дело в том, что основное органическое вещество и примеси к нему, как правило, близки по растворимости и летучести; поэтому применение только физических методов очистки часто оказывается неэффективным. Например, при получении сложных эфиров путем этерификации, которая, как известно, не доходит до конца (обратима), основной продукт реакции загрязнен двумя исходными веществами, катализатором, побочным простым эфиром, продуктами термического разложения органических веществ. Ни перегонка, ни экстракция, ни другие физические методы без предварительного химического связывания хотя бы некоторых компонентов этой сложной смеси к успеху не приведут.

В случае органических соединений возможности использования *количественных* характеристик при выборе способа химической очистки весьма ограничены (эти характеристики или недоступны или неизвестны). Исключением являются данные о кислотно-основных превращениях органических соединений.

Кислотно-основные превращения являются широко применяемым способом химической очистки органических соедине-

ний, даже и при отсутствии количественных характеристик кислотности (основности). Причина такой популярности – в резком изменении летучести и растворимости при переходе от сравнительно летучих и зачастую плохо растворимых в воде органических кислот и оснований к их солям, нелетучим и хорошо растворимым в воде, но плохо – в органических растворителях. Суть метода отражена в схеме на рис. 1.27

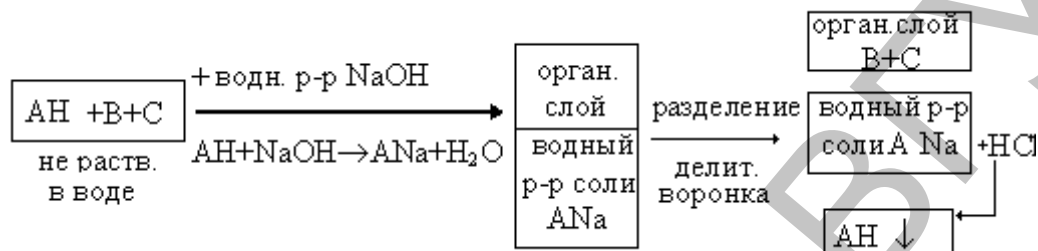
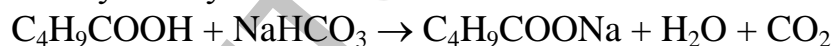


Рис. 1.27. Схема отделения компонента АН от жидких органических примесей В + С. (АН – «анион Н», т.е. кислота).

Пример 1.18. Отделить фенол от валериановой кислоты. Вещества плохо растворимы в воде.

$$K_a(\text{фен.}) \approx 10^{-10}; K_a(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}) \approx 10^{-5}$$

Со щелочами легко реагируют обе кислоты. Разделить вещества можно, используя «принцип сильного»: если взять водный раствор соды NaHCO_3 , то только более сильная масляная кислота вытеснит угольную из ее соли.



Ход разделения:

1. Тщательно перемешивают в делительной воронке гомогенную смесь фенола и кислоты с водным раствором NaHCO_3 .

2. Разделяют слои. В водном слое содержится соль валериановой кислоты. Органический слой – фенол.

3. Водный раствор подкисляют HCl : выделяется плохо растворимая валериановая кислота. Для уменьшения ее растворимости ($K_s = 3,7$) можно провести высаливание, добавив в раствор хлорид натрия.

4. Отделяют валериановую кислоту от более тяжелого водного слоя. Дополнительная очистка после высушивания может быть осуществлена перегонкой.

По аналогичной схеме идет отделение вещества основного характера, с тем отличием, что для перевода основания в соль берется водный раствор сильной кислоты, обычно HCl . Приведем еще два примера с более подробным разбором техники эксперимента.

1.4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

Определение температуры плавления вещества капиллярным методом. Этот метод пригоден только для тех веществ, температуры плавления которых меньше 300°C . Для наблюдения за температурой плавления вещества применяют сухие, чистые, тонкостенные капилляры с внутренним диаметром 0,5–1,0 мм и длиной 60–80 мм. Капилляр оттягивают, отрезают и заплавляют на пламени спиртовки. Открытый конец капилляра должен иметь несколько больший диаметр в виде небольшой воронки для введения исследуемого вещества.

Для заполнения капилляра его открытый конец погружают в тонкий порошок исследуемого вещества, предварительно высушенный, и, перевернув капилляр открытым концом вверх, постукиванием пальцем добиваются, чтобы порошок, попавший в капилляр, сместился в нижнюю его часть, к заплавленному концу. Затем для уплотнения порошка в капилляре его перед очередным заполнением осторожно бросают запаянным концом вниз в стеклянной трубке длиной 30–40 см и диаметром 10–15 мм. Трубку устанавливают вертикально на плотном картоне или куске фторопласта. Высота столбика порошка в капилляре должна быть около 2–3 мм.

Прибор для определения температуры плавления – на рис. 1.28.

В качестве нагревающей жидкости применяют для температур $100\text{--}250^{\circ}\text{C}$ глицерин и различные сорта минеральных масел, а до 300°C – силиконовое масло. Колба 2 имеет вместимость 80–100 мл, а наполняют ее жидкостью на $3/4$ объема. Нагревателем колбы может служить электрическая плитка 1 (или колбонагреватель и газовая горелка). Заполненный капилляр 3 плотно прикрепляют к термометру 4 резиновым кольцом так, чтобы столбик порошка в капилляре был около центра ртутного резервуара термометра. Затем термометр с капилляром погружают в колбу 2 с нагреваемой жидкостью. Длинное горло колбы предотвращает разбрызгивание жидкости и уменьшает погрешность в оценке температуры, так как обогревается и выступающий из жидкости столбик ртути. Чтобы избежать довольно больших и ненадежных поправок на выступающий столбик ртути рекомендуют применять укороченные термометры Аншютца и погружать их в жидкость так, чтобы ее уровень был выше уровня столбика ртути в момент измерения. Жидкость нагревают медленно, со скоростью 1–5 град/мин, а вблизи температуры плавления порошка скорость нагрева уменьшают до 0,5–1,0 град/мин для того,

чтобы было достигнуто фазовое равновесие: твердая фаза \leftrightarrow расплав.

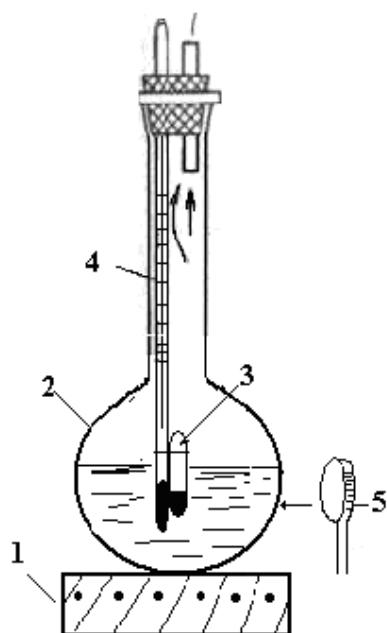


Рис. 1.28. Прибор для определения температуры плавления.

О приближении момента расплавления вещество узнают по его усадке в капилляре (наблюдение ведут через лупу 5), когда столбик вещества сжимается, отстает от стенок капилляра. За усадкой следует отпотевание – появление мельчайших капелек жидкости внутри капилляра, а само вещество как бы спекается, наконец, образуется мениск жидкости. Температуру, при которой появляется мениск жидкости, и принимают за температуру плавления вещества.

Температура кипения определяется во время перегонки (мм. выше).

1.4.4 СПОСОБЫ ОТДЕЛЕНИЯ ОСАДКОВ ОТ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Для отделения осадков от жидкой фазы существуют следующие методы (буква означает агрегатное состояние осадка, стрелка – осадок).

1. Отделение в делительной воронке (Ж↓).
2. Декантация (Ж↓, Т↓).
3. Центрифугирование (Ж↓, Т↓).
4. Фильтрование (Т↓).

Маточным раствором называют такой раствор, из которого выделился осадок (Т↓ или Ж↓). Отделение в делительной воронке возможно лишь для жидкого осадка (Ж↓). Если осадка мало или он очень вязкий, то перед отделением добавляют низкокипящий органический растворитель, не смешивающийся с маточным раствором, но хорошо растворяющий вещество, раствор вещества в органическом растворителе упаривают.

Декантация (от франц. *dekanter* – сливать) – сливание маточного раствора или промывной жидкости с тяжелого отстоявшегося осадка (Т↓ или Ж↓). Метод не позволяет полностью отде-

лить осадок от раствора. *Рекомендуется для аморфных, медленно фильтрующихся или маслянистых осадков.* Декантация – эффективный способ промывки плохо растворимых осадков, так как в процессе отстаивания идет активная десорбция примесей в чистый растворитель. Отстоявшийся раствор можно не только слить, но и собрать пипеткой или полосками фильтровальной бумаги, ваткой.

Техника декантации следующая. К осадку добавляют промывную жидкость, взбалтывают или перемешивают стеклянной палочкой (мешалками). Затем суспензии дают отстояться, и осветленную жидкость осторожно сливают по стеклянной палочке, но так, чтобы осадок остался в сосуде. К оставшемуся осадку снова добавляют промывную жидкость в небольшом количестве и операцию декантации повторяют, проверяя каждый раз качественной реакцией присутствие в сливаемой жидкости удаляемого вещества. При отрицательном результате осадок переносят на фильтр. При гравиметрическом анализе в сосуде не должно остаться ни одной визуально обнаруживаемой частицы. Одиночные частицы удаляют при помощи стеклянной палочки, на одном конце которой надет кусочек резинового или полиэтиленового шланга, выступающего с конца палочки на 1–2 мм. Чтобы избежать потери осадка надо учитывать растворимость вещества, или промывание проводить концентрированным или насыщенным раствором. Для декантации имеются специальные стаканы или колбы, однако возможно провести ее и в обычных стаканах. Декантация – это и способ промывания осадка.

Центрифугирование используют для отделения твердой фазы от жидкой в тех случаях, когда соприкосновение ультрафильтров с жидкой средой приводит к их разрушению. Для центрифугирования используют конические пробирки, вставляемые в металлические гильзы или стаканы центрифуг. Пробирки всегда вставляются попарно во избежание децентровки вала центрифуги, и поэтому они должны иметь одинаковую массу. Стеклянные пробирки наполняют суспензией до половины объема. Если число оборотов центрифуги превышает 2000 об/мин, пробирки из полимерных материалов наполняют почти доверху, иначе они могут под действием центробежной силы деформироваться.

Фильтрование – самый распространенный способ отделения твердых осадков (для жидких осадков не применим).

В зависимости от размеров, отделяемых от жидкой фазы твердых частиц, различают четыре вида фильтрования: обычное, микрофильтрацию для выделения коллоидных частиц, ультрафильтрацию, диализ и обратный осмос, когда отфильтровывают самые мелкие частицы (для последних трех применяют мембраны).

По технике выполнения различают следующие разновидности фильтрования:

- фильтрование на химической воронке при атмосферном давлении;
- горячее фильтрование;
- фильтрование в вакууме и под давлением;
- фильтрование в атмосфере индифферентного газа.

Эффективность фильтрования зависит от среды, температуры, давления, размеров пор фильтрата и задерживаемых им частиц. Чем больше размер частиц суспензии, тем легче идет фильтрование. Для мелких частиц применяют мембраны, центрифуги, либо прибегают к коагуляции – укрупнению частиц – перед фильтрованием.

Для фильтрования на химической воронке при атмосферном давлении (рис. 1.29) применяют бумажные фильтры и гладкие стеклянные воронки с длинным узким концом. Для изготовления фильтра квадратный кусочек фильтровальной бумаги, соответствующий размерам взятой воронки, складывают два раза, чтобы получился сектор круга. Фильтр складывают в виде конуса. Гладкий фильтр должен плотно прилегать к стенкам воронки, в особенности в верхней части. Для этого рекомендуется при складывании обрезанного фильтра сгибать полукруг не по средней линии, а по близкой к ней параллельной линии. Уголок складки в верхней части фильтра у тройного слоя отрезают для более плотного прилегания фильтра к воронке и устранения проскока пузырьков воздуха вдоль складки.

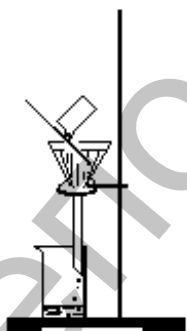


Рис. 1.29. Фильтрование при атмосферном давлении.

При вкладывании в воронку фильтр прижимают к стенке указательным пальцем, смачивают чистой водой и осторожно прижимают пальцами к воронке так, чтобы не образовались воздушные карманы. Во время фильтрования трубка воронки должна оставаться заполненной фильтратом, так как столбик фильтрата создает некоторое

разряжение, что облегчает фильтрование. Края фильтра должны быть на 5–10 мм ниже кромки воронки, а осадок не должен заполнять фильтр более чем на $\frac{1}{3}$ его высоты, так как тонкий слой осадка обладает способностью подниматься по стенкам фильтра. При фильтровании воронку наполняют только на $\frac{3}{4}$ объема фильтра, при этом кончик трубки должен касаться внутренней стенки сосуда, в котором собирается фильтрат, чтобы предотвратить разбрызгивание. Воронку вставляют в

кольцо штатива Бунзена. Можно изготовить стационарный прибор. Для ускорения фильтрации, если для последующих операций нужен фильтрат, а не осадок, применяют складчатые фильтры. Их готовят попеременно, отгибая складки круглого фильтра то в одну, то в другую сторону, следя, чтобы линии сгиба не сходились в одну точку, иначе острый край фильтра может порваться. После сгибания весь фильтр разворачивают в гармошку и вкладывают в воронку. Перед фильтрованием осадку дают отстояться. Затем осторожно, не взмучивая осадка, сливают жидкость по палочке на фильтр. Стеклопалочку прикладывают к носику сосуда с осадком, а нижний конец палочки приставляют к фильтровальной бумаге, *не прикасаясь к ней*. Жидкость должна стекать в ту сторону, где находится тройной слой фильтровальной бумаги, или то в дно, то в другое углубление складчатого фильтра. Выливать жидкость на фильтр следует порциями, иначе бумага может порваться. После того, как через фильтр будет пропущена основная масса жидкости, к осадку добавляют чистый растворитель (если требуется очистка препарата), взмучивают осадок и взбалтывают содержимое сосуда и суспензию переносят на фильтр, не оставляя в сосуде ни одной видимой частицы осадка. Отдельные его частицы смывают на фильтр небольшими порциями чистого растворителя. Такой порядок операций важен в гравиметрическом анализе. В синтезе достаточно ограничиться одной декантацией, а осадок промывают прямо на фильтре.

Фильтрование при пониженном давлении. Для фильтрования применяется воронка Бюхнера, колба Бунзена, водоструйный насос (или насос Комовского) (рис. 1.30).

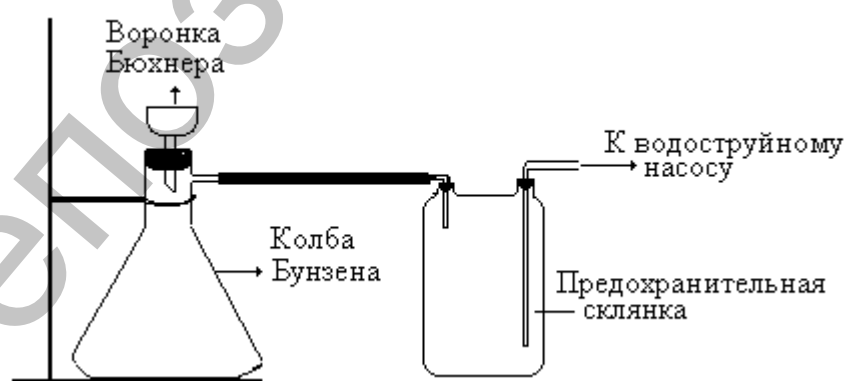


Рис. 1.30. Прибор для вакуумного фильтрования.

На фарфоровую перфорированную поверхность воронки Бюхнера помещают кружок фильтровальной бумаги (для больших воронок – два кружочка). Для этого кусочек фильтровальной бумаги накладывают на воронку и прижимают ладонью, чтобы отпечаталась окружность воронки. Вырезают на 3–4 мм (ширина

стенки) меньше внутри отпечатавшейся линии. Уложенные кружки фильтровальной бумаги не должны находить на стенку воронки, их располагают на 1–2 мм от нее. Затем воронку соединяют с колбой Бунзена, полученный прибор подсоединяют к водоструйному насосу при помощи резинового шланга через предохранительную склянку, немного открывают его и убеждаются в отсутствии под кружками воздушных полостей пузырьков. Колбу необходимо обернуть тканью, предохраняющей от осколков стекла, которые могут появиться при разрыве сосуда атмосферным давлением. Для усиления безопасности необходимо *работать в защитных очках* (как, впрочем, в любых случаях при работе с приборами, находящимися под вакуумом.). После этого, не выключая насоса, наливают по палочке суспензию, равномерно распределяя по всей поверхности фильтра. Отсасывание проводят до прекращения поступления фильтрата в колбу. *Порядок выключения следующий:* сначала отсоединяют шланг насоса от колбы, потом выключают насос. При мутном фильтрате операцию проводят повторно на этом же фильтре, что позволяет очистить фильтрат и уплотнить осадок. В процессе фильтрования насос можно периодически отключать, так как вакуум в колбе Бунзена и предохранительной склянке сохраняется.

Стеклянные фильтры (*воронки Шотта*) подключаются таким же способом. Используются они для *фильтрования агрессивных жидкостей*.

Стеклянные фильтры применяют только для фильтрования под вакуумом. После работы стеклянные фильтры очищают, пропуская через пористую пластинку поток чистой воды в обратном направлении. Если поры не очищаются, применяют соответствующие химические реагенты.

Если *осадка образуется очень мало*, применяется фильтрование «на гвоздике» (рис. 1.31).

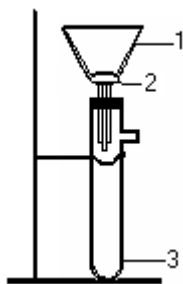


Рис. 1.31. Фильтрование на «гвоздике».

Для этого в стеклянную коническую воронку (1) вставляется стеклянный гвоздик (2), на головку которого накладывается маленький кружочек по ее размеру. Воронку при помощи рези-

новой пробки соединяют с колбой Бунзена или пробиркой для отсасывания (3). После фильтрования гвоздик приподнимается, и фильтр с осадком хорошо отъединяется от стеклянного гвоздика.

Промывание осадка на фильтре ведут небольшими порциями промывной жидкости, наливая ее столько, чтобы она полностью покрыла осадок. *Новую порцию промывной жидкости не добавляют, пока полностью не будет отфильтрована предыдущая.* Далее проводят отжимание осадка отжималками.

Горячее фильтрование применяется в том случае, если кристаллизация вещества начинается на фильтре. Для этого применяются различные способы нагревания воронок. Можно нагреть воронку в сушильном шкафу и быстро отфильтровать. В другом случае используют специальное оборудование. Существует также способ фильтрования при нагревании воронки, опущенной в химический стакан, парами растворителя, как правило, воды. Техника его выполнения приведена в главе «Перекристаллизация».

1.4.5 ВЫСУШИВАНИЕ ВЕЩЕСТВ

Высушивание осадка. Самый обычный способ сушки – *выдерживание вещества на воздухе.* При выборе способа сушки необходимо проанализировать свойства вещества, его отношение к температуре, действию кислорода, взаимодействию с осушителями и пр.

При сушке вещества в *сушильном шкафу* следует знать температуру его плавления, разложения или возгонки. Для кристаллогидратов температуру следует подбирать с учетом возможности получения продуктов с меньшим содержанием кристаллизационной воды либо полного обезвоживания вещества. Практически сушат при температуре на 30°C ниже указанных процессов. Сушат вещества в сушильном шкафу в чашках Петри или фарфоровых чашках. Чтобы не образовалась корка, вещество перемешивают стеклянной палочкой, одновременно определяя степень влажности. Влажное вещество прилипает к стеклу, сухое вещество вследствие сыпучести не остается на палочке. Не следует сушить на бумаге, так как вещество (соль) может образовать с бумагой неотделимую корку.

В случае возможного окисления продуктов или других осложнений при нагревании используют сушку *между листочками фильтровальной бумаги.* Вещество помещают между двумя листками и меняют внешние листы бумаги, отжимая до тех пор, пока они не будут без следов влаги.

Если вещество очень гигроскопично, его сушат *в эксикаторах над осушителями*. Еще один способ сушки – *применение веществ, связывающих воду*, таких органических растворителей, как этиловый спирт, ацетон. При сушке в атмосфере, например, углекислого газа, его пропускают через стеклянную трубку с веществом, кроме того, что газ оберегает вещество от действия кислорода, он еще играет роль носителя паров влаги, что обеспечивает более высокую скорость сушки (рис. 1.14).

Сушка органических растворителей. В синтезе органических соединений при обратимых реакциях получают азеотропные смеси с водой. Для сушки используются различные осушители. В нашем практикуме – это кристаллический хлорид кальция. Сушку проводят в конической колбочке, добавляя к смеси кусочки хлорида кальция. Колбочку вращают и оставляют на минут 5–10. Если кусочки «расплаваются», добавляют еще порцию. Далее фильтруют через бумажный фильтр, он должен быть небольшим, чтобы фильтрат весь не поглотился бумагой. Безводный растворитель обычно прозрачный.

ГЛАВА 2. ПРАКТИКУМ ПО СИНТЕЗУ ВЕЩЕСТВ

2.1 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

2.1.1. ОПАСНЫЕ В ОБРАЩЕНИИ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

По характеру оказываемого на человека действия все опасные химические вещества можно разделить условно на 6 групп [1].

1. Токсичные. 2. Вызывающие ожоги кожных покровов и слизистых оболочек. 3. Огнеопасные. 4. Взрывоопасные. 5. Вещества, вызывающие радиационное поражение. 6. Экологически опасные вещества.

Токсические вещества. Практически все химические вещества способны оказывать вредное воздействие на человека.

Токсическими веществами принято считать вещества, вызывающие острое или хроническое отравление уже в небольших дозах.

Токсические вещества попадают в организм человека различными путями: через пищеварительный тракт, дыхательные пути, кожные покровы. Токсичность зависит не только от химической природы, но и от того, в каком виде оно попадает в организм и как усваивается. Например, хорошо растворяющийся нитрат бария – яд, а мало растворимый сульфат бария – нетоксичен (вводится в желудок и кишечник при рентгенографии), т.к. практически не усваивается организмом, из которого быстро выводится. Еще пример: растворимый хлорид ртути (II) высоко токсичен, мало растворимый хлорид ртути (I) практически нетоксичен. *Токсичность веществ трудно прогнозировать, существуют справочники, где подробно описываются токсические действия химических веществ, на что следует обязательно обращать внимание при подготовке к работе с любым химическим веществом.*

Вещества, вызывающие ожоги. При работе с реактивами возможны ожоги кожи, слизистых оболочек глаз, полости рта, пищевода. Это происходит во время переливания реактивов, отмеривания жидкостей, или при разбивании склянок, при вдыхании паров и пыли.

Сильные ожоги вызывают:

- щелочи – твердые и концентрированные растворы;
- концентрированные кислоты – азотная, серная, плавиковая, соляная, фосфорная;
- бром (Br_2) – жидкий;

- пероксид водорода (H_2O_2) – концентрированный раствор;
- щелочные металлы, их оксиды, пероксиды;
- оксид серы (VI) (SO_3);
- оксид хрома (VI) (CrO_3);
- оксид азота (IV), бурый газ (NO_2) – сильнейшие ожоги дыхательных путей.

Кроме того, что эти вещества сами по себе опасны, при попадании в твердом или жидком состоянии на кожу действие их настолько быстро, что человек не успевает смыть вещества.

Особенно опасны ожоги глаз. **Берегите глаза!** Иногда достаточно одной капли или крупинки (например, кристаллической щелочи при пылении), чтобы вызвать серьезное поражение глаз.

Из-за частого использования в лаборатории следует особое внимание обратить на концентрированную серную кислоту.

Огнеопасные (пожароопасные) вещества и смеси. Свойством пожароопасности обладают вещества, различные по химическим свойствам:

- вещества, способные гореть на воздухе или в смеси с другими окислителями;
- вещества, способные поддерживать горение;
- вещества, выделяющие горючие продукты при хранении, нагревании или взаимодействии с другими соединениями;
- вещества, способные вступать в реакции с большим экзотермическим эффектом.

Напомним, что горение – это идущая с большой скоростью реакция с высоким экзотермическим эффектом. Примеры некоторых огнеопасных веществ представлены в табл. 2.1.

Взрывоопасные вещества и смеси. При взрыве происходят физические и химические процессы. *Физические процессы* – образование и быстрое расширение достаточно больших объемов газов. При расширении газы производят работу взрыва, при этом резко повышается давление. На возможность и силу взрыва влияет и количество выделяющихся газов, и скорость их образования, а также развивающаяся в ходе процесса или поддерживаемая извне температура. К физическим процессам относятся также быстрое испарение жидкости или возгонки твердого вещества, расширение газов при перепаде давления от высокого к низкому (отсюда опасность работы в вакууме и при высоком давлении).

Таблица 2.1

Группы огнеопасных веществ

Вещества, способные к окислению при комнатной температуре	Окислители, поддерживающие горение	Взаимодействие с другими веществами с выделением горючих продуктов.
<p>Rb, Cs, P белый – воспламенение.</p> <p>Fe, Co, Ni – пирофорные (мелкодисперсные) – самовоспламеняются.</p> <p>Угольная пыль – самовоспламеняется.</p> <p>Mg, Al, P красный – интенсивно сгорают при нагревании с образованием раскаленных частиц.</p> <p>H₂, CH₄, H₂S, CO – горят с высоко экзотермическим эффектом.</p>	<p>Газообразные: F₂, Cl₂, O₂, O₃, NO₂, Br₂ (жидкий); концентрированные: H₂O₂, HNO₃, HClO₄; соли: хлораты, нитриты, перманганаты, пероксиды, надпероксиды.</p> <p>Важна концентрация окислителя (например, кислород жидкий воспламеняет бумагу и ткани).</p>	<p>CaC₂ при взаимодействии с H₂O – выделяется C₂H₂ – горючий газ;</p> <p>Al₄C₃ при взаимодействии с H₂O – выделяет CH₄, металлы при взаимодействии с кислотами (а щелочные с водой) – выделяется H₂ – горючий в смеси с O₂</p>

Химические процессы сопровождаются взрывом, если они протекают с выделением большого количества газообразных продуктов, идут с высокой скоростью, высокоэкзотермичны, способны к быстрому самораспространению по всему объему. Можно выделить две группы взрывоопасных процессов: 1) процессы, сопровождающиеся взрывом в экстремальных условиях – при высокой температуре, ударе, растирании (в других условиях они могут протекать без взрыва); 2) превращение собственно взрывчатых веществ и смесей (инициируются уже при слабых сотрясениях, растирании, нагреве).

Взрывчатость смесей химических веществ обусловлена, как правило, протеканием окислительно-восстановительных реакций. К восстановителям относятся, например, дисперсная сера, уголь, фосфор, металлы (особенно в порошке), из газов – H₂, CH₄, H₂S, CO, NH₃. Окислители: хлораты, перхлораты, броматы, хроматы и дихроматы, нитраты, перманганаты, газообразные вещества и смеси – воздух, кислород, озон, фтор, хлор.

Еще один показатель реальной взрывоопасности – соотношение реагентов. Например гремучая смесь 2H₂ + O₂ (1объем кислорода : 2 объема водорода).

Меры предосторожности при работе со взрывоопасными веществами и смесями:

- теоретический анализ на взрывоопасность;
- использование сильно разбавленных растворов;
- работа с небольшими количествами веществ;
- предварительная проба на взрывчатость.

Экологически опасные вещества. Экологическую опасность создают вещества, попадающие в атмосферу, почву и воду в больших количествах. Из числа неорганических веществ – это соединения свинца, ртути, кадмия и других тяжелых металлов, нитраты.

Источниками загрязнения *атмосферы* и виновниками выпадения кислотных дождей являются промышленные газовые выбросы (CO_2 , SO_2 , угольная пыль), частицы соединений металлов (выброс SO_2 – сотни миллионов тонн), а также автотранспорт (CO_2 , NO).

Источниками загрязнения *воды и почвы* являются *кислотные дожди*, которые вымывают из пород соединения алюминия, цинка, марганца; *автотранспорт, сельское хозяйство бытовые отходы и стоки, промышленность* (соединения свинца и других тяжелых металлов).

Большую проблему представляют собой отходы химических лабораторий, особенно в современной экологической обстановке. Недопустимо экологически небрежное к ним отношение. Отходы подлежат либо обезвреживанию и уничтожению, либо утилизации. Термин «утилизация» понимается как повторное использование переработанного и обезвреженного остатка или отхода химического эксперимента.

Принципы обезвреживания и утилизации отходов в химической лаборатории.

Кислотно-основная нейтрализация (например, перед сливанием в канализацию остатков щелочных растворов их нейтрализуют кислотными).

Сохранение драгоценных металлов (собирают в отдельную посуду вещества с драгоценными металлами для их последующего восстановления).

Перевод растворимых веществ в нерастворимые (например, из раствора трихлористый хром осаждают щелочью до нерастворимого гидроксида хрома (III)).

Перевод нерастворимых, но неустойчивых веществ в более устойчивые соединения.

Использование отходов одного эксперимента в качестве реагентов для другого.

Окислительно-восстановительная «нейтрализация» до безопасной формы элемента.

Неправильное хранение или неосторожное обращение может привести к различным опасным последствиям (см. табл. 2.2).

2.1.2 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТАРЫ И ПРОБОК

Материал первичной упаковки определяется физико-химическими свойствами реактива (летучестью, светочувствительностью, химическим действием на некоторые материалы).

Полученные из магазина (склада) реактивы можно хранить некоторое время в фабричной упаковке. Однако после вскрытия, тару для хранения веществ в реактивном шкафу нередко приходится менять.

Важным условием является максимальное заполнение лабораторной посуды веществами и растворами, поскольку многие из них обладают высокой реакционной способностью по отношению к кислороду воздуха, особенно при нагревании. Кроме того, опасно образование в замкнутом объеме взрывчатых газо- и паровоздушных смесей.

Каучуковые пробки необходимы для изготовления приборов для получения газов. Каучуковыми пробками пользуются также для сосудов с растворами едких щелочей. *Нельзя пользоваться каучуковыми пробками для закрывания склянок с бензолом, бензином и другими растворителями.*

Стеклянные притертые пробки годятся только для тех склянок и банок, к которым они притерты. К другой посуде они не подходят. Притертые пробки менее герметично закрывают сосуд, чем корковые или каучуковые. Поэтому в посуде с притертыми пробками нельзя хранить эфир, бензол и т.п. жидкости.

Для пробирок и стеклянных склянок годятся полиэтиленовые пробки аптечного типа. К склянкам подойдут полиэтиленовые пробки от винных бутылок. Растворы едких щелочей, соды, поташа (K_2CO_3), растворимого стекла (K_2SiO_3) и др. щелочных веществ нельзя закрывать притертыми пробками.

Каучуковые пробки нельзя использовать для хранения органических растворителей (подобное растворяется в подобном).

Следует опасаться неосторожного смешивания реактивов. В табл. 2.2 отмечены возможные последствия.

Таблица 2.2

**Примеры возможного последствия неосторожного смешения
реактивов**

Смесь	Результат	Причина
Кристаллический KMnO_4 + сильная кислота	Взрыв	Образуется марганцевая кислота, разлагающаяся со взрывом
Кристаллический KMnO_4 + CH_3COOH	Взрыв	Окислительно-восстановительная реакция
Кристаллический KMnO_4 + H_2SO_4 + органическое вещество	Открытое пламя	Окислительно-восстановительная реакция
Кристаллический KMnO_4 + NH_3 (газ)	Воспламенение (достаточно 1–2-х кристалликов)	Перманганат раскаляется в атмосфере аммиака
Кристаллический KMnO_4 + NH_4NO_3	Самопроизвольный взрыв через 1 час	Окислительно-восстановительная реакция
Кристаллический KMnO_4 + глицерин (или этиленгликоль)	Сначала медленно взаимодействуют, потом скорость реакции возрастает – воспламенение	ОВР. Повышенная вязкость мешает отводу теплоты
Кристаллический KNO_3 + NaHSO_3	Взрыв	Окислитель + сильный восстановитель
Кристаллический KNO_3 + Р красный	Воспламенение	Окислитель + сильный восстановитель
Кристаллический KNO_3 + Р красный + KMnO_4 (несколько кристалликов). NH_4NO_3 + органические вещества	Взрыв при перемешивании Взрыв при трении	 Чувствительно к детонации, при механическом воздействии – взрыв
NH_4NO_3 + дихромат калия, хлорид натрия, хлорид бария	Взрыв	Катализирующее действие солей

2.1.3 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ ОПЕРАЦИЙ

Индивидуальные средства защиты

Использование индивидуальных средств защиты (ИСЗ) обязательно для всех работающих с вредными веществами, так как в противном случае могут развиваться профессиональные заболевания. К ним относятся: защитная одежда, защитные очки или щитки, респиратор, перчатки.

К защитной одежде относится *халат из хлопчатобумажной ткани*, без добавок синтетических волокон, ибо в случае загорания оплавливающиеся части халата трудно удалить с одежды. Халат имеет застежку только спереди, без пояса, рукава на манжетах с пуговицами. Длина халата должна быть такой, чтобы полы закрывали колени. Стирают халат не реже одного раза в месяц, так как ткань способна адсорбировать окислители и может вспыхнуть при небольшом нагревании.

Для защиты глаз от брызг кислот, щелочей, и других водных растворов и твердых частиц используют *защитные очки*. Они должны быть *полностью закрытые с непрямой вентиляцией*. Другие типы очков не защищают от попадания в глаза инородных веществ.

Органы дыхания защищают от пылящих веществ простейшие *респираторы* типа «Лепесток».

Перчатки должны защитить от воздействия вредных веществ. Они должны обладать хорошей механической прочностью, быть достаточно длинными, *чтобы плотно натягиваться на рукава халата во время работы*.

Приготовление реактивов, отмеривание жидких и твердых реактивов

Безопасность при взятии навески. При взвешивании твердого вещества открывают пробку (крышку) склянки и откладывают ее в сторону на ровную поверхность вверх той частью, которая непосредственно прилегает к горловине. Как только нужная порция взята, сосуд закупоривают. Такая последовательность операций позволяет не перепутать пробки и не загрязнить их. Навеску берут фарфоровой или пластмассовой ложечкой, недопустимо использование с этой целью металлического или деревянного шпателей, так как к их поверхности многие твердые вещества прилипают и реагируют с ней. Запрещается насыпать твердое вещество из тары через край, так как при этом

неизбежно возникает пыль. Взвешивание необходимо проводить на подложке из полимерных материалов, или «лодочке» из пергаментной или вощенной бумаги. *Нельзя для этой цели пользоваться фильтровальной бумагой.* Поскольку правилами техники безопасности запрещается возвращать в склянку излишек твердого реактива, последние порции при отборе навески делают минимальными.

Безопасность при отмеривании жидких реактивов. Нужные объемы жидких реактивов в кабинетах химии берут с помощью совершенно сухой мерной посуды (мензурок, мерных цилиндров, пипеток). Желательно для кислот, щелочей, водных растворов и органических жидкостей использовать постоянно одну и ту же мерную посуду, соответствующим образом отмеченную. *Запрещается набирать в пипетку жидкий реактив с помощью рта!*

Безопасность при измельчении. Для уменьшения пылевыведения при растирании вещества в ступке следует периодически отсеивать измельченный материал. *Запрещается совместное измельчение компонентов во избежание твердофазной реакции между ними* (например, гашеной извести и солей аммония, бертолетовой соли и серы). По этой же причине после каждого вещества необходимо тщательно очищать ступку и пестик.

Безопасность во время приготовления растворов. Для кислот и щелочей предпочтительнее эту операцию проводить в лабораторной посуде, изготовленной из фарфора, обладающего высокой механической и термической прочностью. Тонкостенная стеклянная химическая посуда менее прочна, поэтому для предохранения дна и стенок стакана во время приготовления раствора содержимое перемешивают стеклянной палочкой с резиновым наконечником, на 1–2 мм более длинным, чем конец палочки.

Важно соблюдать порядок смешения компонентов раствора. Если нет специальных оговорок, всегда сначала берут некоторый объем растворителя и к нему добавляют растворяемое вещество. *При смешении двух растворов жидкость большей плотности вливают в жидкость меньшей плотности по стенке или по палочке тонкой струей, постоянно перемешивая.* Для приготовления растворов посуду выбирают такой вместимости, чтобы она оказалась заполненной не более чем на три четверти.

Операции с легколетучими веществами (например, аммиак) проводят на сквозняке или в вытяжном шкафу. Отбор нужных объемов едких и летучих жидкостей делают пипетками с резиновой грушей.

Приготовление раствора надо приостановить, если произошёл разлив жидкости, рассыпано твердое вещество или поврежден сосуд с раствором. Когда порядок наведен, можно работать дальше.

При наливании жидкости, особенно концентрированной кислоты, пробку следует класть на стол так, чтобы смоченное жидкостью место не касалось стола. Плоские притертые пробки кладут концом кверху, а высокие пробки обыкновенно совсем не кладут на стол, а держат между пальцами.

Техника безопасности при нагревании. Для нагревания используют чаще всего электроплитки с закрытым нагревательным элементом. На электроплитке можно нагревать тонкостенную посуду со стеклом марки ТС (термически стойкое). Для упаривания, в других случаях, когда требуется меньшая температура, используют асбестовые сеточки или прокладки (рис. 2.1) – металлическая сетка или пластинка (1) с закрепленным при помощи проволоки (3) кусочком асбеста (2). Иногда нагревание проводят на водяных банях, в качестве которых можно использовать термически стойкие стаканы, жестяные упаковки из-под консервированных продуктов. Для достижения более высокой температуры нагревание ведется на песочной бане (рис. 2.2).

Очень часто для нагревания используются *спиртовки*. Они просты по устройству, но требуют осторожности при эксплуатации. Перед зажиганием спиртовки следует произвести внешний осмотр и удостовериться, что корпус ее исправен, фитиль вытасчен на нужную высоту и распушен, а горловина и держатель фитиля сухие.

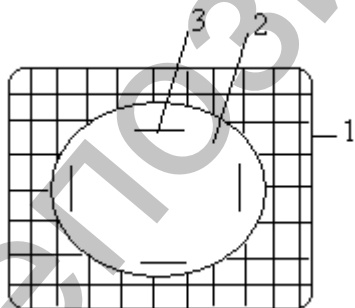


Рис. 2.1. Асбестовая сетка.

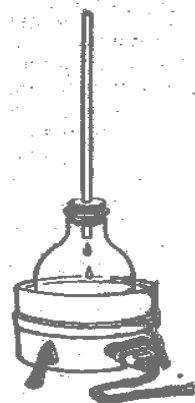


Рис. 2.2. Нагревание на песочной (водяной) бане колбы с обратным холодильником.

Если спиртом смочен держатель фитиля и горловина спиртовки, при зажигании может произойти взрыв паров внутри. Следствие этого – нарушение целостности корпуса, выброс содержимого, загорание спирта в спиртовке. Поэтому ни в коем

случае нельзя зажигать спиртовку с потеками жидкости, а нужно выждать некоторое время и дать ей обсохнуть. Фитиль должен плотно входить в направляющую трубку держателя, иначе также не исключена возможность вспышки паров внутри спиртовки. Зажженную спиртовку нельзя переносить с места на место, нельзя также зажигать одну спиртовку непосредственно от другой во избежание разлива спирта и возможного пожара. Гасить спиртовку можно только одним способом – накрывать пламя фитиля колпаком. Последний должен находиться всегда под рукой.

Плохой колпачок является не только причиной потери части спирта при испарении, но затрудняет зажигание лампочки. Применяемый в лампочках спирт содержит 4% воды (нередко и больше). За счет испарения спирта верхняя часть фитиля может оказаться в значительной мере пропитанной водой, поэтому лампочку, долго стоявшую с плохим колпачком или совсем без него, бывает трудно зажечь.

Неожиданная вспышка с выбрасыванием фитиля и довольно резким звуком нередко пугает производящего опыт (особенно если держать горящую лампочку в руке), и он может бросить лампочку со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Нельзя задувать пламя, так как при этом иногда происходит небольшой взрыв смеси паров спирта и воздуха и горящий спирт выбрасывается в лицо.

Использовать в спиртовках можно лишь этиловый спирт. Нельзя пользоваться бензином или смесью бензина с ГЖ. В крайнем случае, можно заливать в спиртовки керосин.

В нерабочем состоянии спиртовки хранят в металлических ящиках для ЛВЖ или под тягой.

В спиртовке необходимо поддерживать уровень спирта не менее чем на $\frac{2}{3}$ высоты резервуара, при меньшей высоте возможно образование в ней взрывоопасной газовоздушной смеси.

Порядок зажигания спиртовки: снять колпачок, поправить фитиль «остро» либо «широко», просушить руки, зажечь спичку и поднести к фитилю.

Если сначала зажечь спичку, а затем снимать колпачок, фитиль может прилипнуть к нему, спичка зажжет не фитиль, а спирт в спиртовке.

На открытом пламени можно нагревать реактивы в пробирках и круглодонных колбах.

При кипячении воды или другой жидкости, когда весь воздух из нее удалится, жидкость начинает кипеть очень неравномерно, причем стеклянный сосуд может треснуть. Для более равномерного кипения в жидкость следует положить *кипяtilьники* –

кусочки обожженной глины, неглазурованного фарфора или поместить стеклянные капилляры. Закрывающийся в них воздух выделяется постепенно, и кипение идет равномерно.

Пробирку следует сначала прогреть по всей длине, а потом нагревать реактив; *недопустимо нагревать пробирку выше жидкости(!)*, от этого она может лопнуть, это происходит и тогда, когда сушат пробирку, обогревая ее снаружи. Колбу и пробирку можно высушить, держа их *высоко* над пламенем вверх дном, а лучше над электрической плиткой, все время поворачивая сосуд и вдувая в него воздух с помощью груши.

На открытом пламени нельзя нагревать выпарительные чашки из-за неравномерного нагревания, нельзя также нагревать вообще толстостенную посуду (колбы Бунзена, кристаллизаторы, ступки).

Сосуды с нагретыми жидкостями закрывают только покровными стеклами, *так как при охлаждении плотно закупоренная склянка вследствие разницы давления паров может быть разрушена атмосферным давлением.*

Правила работы с физиологически активными газами в вытяжных шкафах и вне их:

- действенность вытяжной системы качественно проверяется по тому, как ведет себя пламя спички у щели под дверцей, приподнятой на 5 см, оно должно отклоняться в сторону тяги, срываться и гаснуть.

- во время работы дверцы вытяжного шкафа полностью закрывать нельзя, т.к. из-за отсутствия подсоса шкаф перестанет работать;

- реактивы и оборудование в вытяжном шкафу должны быть расположены в пределах доступности для рук, чтобы не влезать в него с головой;

- нельзя загромождать шкаф посудой и оборудованием, т.к. в таких местах воздух застаивается;

- прежде чем работать в шкафу, необходимо все приготовить для эксперимента, чтобы потом не ходить с реактивами по аудитории, если их некуда поставить;

- вне вытяжного шкафа используют установки для адсорбции выделяющихся газов и аспираторы, либо используют микрореакторы с поглотителем, либо полиэтиленовые пакеты, либо приборы с поглощением газов.

Методика тушения различных видов пожаров

Тушение легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) и горючих жидкостей (ГЖ). Лучшим средством для тушения ЛВЖ и ГЖ является пенный или углекислотный огнетушитель. Приме-

нение воды исключено, так как большинство легковоспламеняющихся и горючих жидкостей имеют меньшую плотность, поэтому они растекаются по поверхности воды, способствуя расширению очага загорания. Допустимо применение песка, порошковых составов и огнестойких накидок, последние особенно пригодны для ЛВЖ и ГЖ, горящих в открытых сосудах, а также при небольших разливах, например, при воспламенении пролившегося горючего из спиртовки. Пенные огнетушители неприменимы для ликвидации пламени горящих жидкостей, таких как, например, этанол, который очень быстро разрушает пену, а также для тушения установок, находящихся под напряжением.

Тушение пожара под тягой и на лабораторном столе. Наиболее часты случаи загорания под тягой и на лабораторном столе ЛВЖ и ГЖ, поэтому важно предотвратить возможность дальнейшего распространения огня. В этом случае немедленно закрывают шибер вентиляционного канала и отключают вентилятор вытяжного шкафа. Со стола или из-под тяги убирают источник воспламенения (раскаленную плитку, воспламенившуюся спиртовку), упавшую газовую горелку отключают, отставляют от очага пожара сосуды с ЛВЖ и легковоспламеняющиеся предметы, например фильтровальную бумагу. После этого накрывают пламя накидкой, засыпают песком или применяют огнетушитель.

Тушение пожаров на электроустановках. При возникновении пожара сначала обесточивают установку, а затем гасят огонь способом, подходящим в данной ситуации (водой, пеной, порошковыми составами). Если снять напряжение невозможно, применяют огнетушители ОУ, «Спутник», «Момент-1», накидки, сухие соли (карбонаты и фосфаты) и песок. Ни в коем случае для тушения установок под током нельзя применять воду, ибо появляется вероятность поражения током на всем увлажненном участке вокруг огня.

Тушение одежды на человеке. При загорании одежды необходимо действовать с учетом конкретных обстоятельств. Если горит небольшой участок, одежду срывают и гасят вдали от легковоспламеняющихся предметов. Когда пламя охватывает всю или большую часть одежды, нужно плотно накрыть лежащего человека одеялом, огнестойкой накидкой или какой-нибудь верхней одеждой. В стоячем положении возможно развитие огня вверх к лицу. Можно воспользоваться водой, порошковым или пенным огнетушителем. Воду дают непрерывной струей или большими (не менее 3–5 л) разовыми порциями. При применении огнетушителей пострадавший должен на время закрывать глаза. Ни в коем случае нельзя допускать резких движений и бегать, если горит одежда.

2.1.4 МЕРЫ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ ТРАВМАХ (общие рекомендации)

Любая небольшая травма может иметь тяжелые последствия, поэтому во всех случаях необходима консультация с врачом.

Отметим только те меры помощи, которые необходимо принять в самый первый момент.

При порезах стеклом: в первую очередь при доступности изъять из раны стекло, далее обработать края раны антисептиком, наложить повязку.

При попадании реактивов в глаза: промывать глаза фонтанчиком из проточной воды более 5 минут. Обязательно обратиться к врачу.

При термическом ожоге: первую помощь следует оказывать только при ожоге первой степени – покраснение кожи. Во всех остальных случаях (2–4-я степени) нужна срочная квалифицированная помощь. При ожоге первой степени необходимо хорошее охлаждение в течение 10 минут (держат под струей воды). Далее обработать этиловым спиртом для обезвоживания, обеззараживания и охлаждения при испарении. Не смазывать сразу никаким маслом – так как оно задерживает тепло. При травмировании кожи – принять обезболивающее, наложить стерильную легкую повязку, обратиться к врачу.

При химическом ожоге кожи: сразу же промывать пораженный участок водой в течение 5–10 минут, нейтрализовать соответствующим веществом.

При поражении дыхательных путей обеспечить доступ свежего воздуха, вызвать скорую помощь.

При электротравмах – до прибытия врача обеспечить полный покой, горизонтальное положение, обеспечить приток свежего воздуха. Пострадавший не должен делать лишних движений, так как вслед за периодом относительного благополучия может наступить внезапное расстройство функций организма.

2.2 ОЧИСТКА И СУШКА ПОСУДЫ

Для мытья посуды, после удаления из нее продуктов реакции, применяют соду, мыло, горячую воду и щетки: нужно мыть посуду сразу по окончании работы, а не оставлять надолго грязной. Весьма действенными моющими средствами являются также различные стиральные порошки и другие современные моющие средства.

Щетки для мытья посуды бывают разнообразных сортов и размеров. Наиболее употребительны ершики. Ерш вращательным движением вводится в пробирку или другой сосуд, при этом сосуд необходимо держать дном от себя, чтобы соразмерить движение и не выбить дно.

Если указанным способом все-таки не удастся отмыть посуду, прибегают к действию соответствующих реактивов: щелочей, кислот и т.д., в зависимости от того, после какого вещества моют посуду. Например, желтый осадок оксидов железа хорошо смывается соляной кислотой, бурый осадок оксида марганца MnO_2 , получившийся после разложения перманганата калия, щавелевой кислотой. Для глубокой очистки используется хромовая смесь.

Иногда для мытья посуды могут оказаться полезными спирт, бензин, скипидар и т.д.

Другой способ механического удаления приставших веществ – использование обрывков бумаги, крупинок овса. Их помещают в сосуд вместе с мыльной водой и некоторое время сильно взбалтывают. Для этой цели при мытье тонкостенной посуды ни в коем случае не следует употреблять песок, который сильно царапает посуду, после чего она легко трескается. (Наружные царапины не так сильно влияют на прочность посуды, как внутренние).

Для сушки посуды используют сушилки, сушильные шкафы, принимая меры от загрязнения ее примесями. *Запрещается сушить колбы нагреванием на спиртовке!* Это создает неравномерное прогревание, контакт горячего стекла и холодных капель воды. В таком случае поступают таким образом. Вдувают в колбу с помощью груши воздух, увеличивая испарение влаги, держа колбу высоко над пламенем спиртовки вниз горлом. (Так сушить, зачастую, необходимо иногда в процессе синтеза органических соединений, где вода играет роль химического реактива и мешает очистке соединений при перегонке, так как возникает азеотропная смесь).

Допускается также для быстрой сушки обработка посуды чистым этанолом, а затем диэтиловым эфиром, или ацетоном. Спирт удаляет воду, а два последних растворителя смывают пленку спирта и легко испаряются с поверхности.

Контроль над чистотой посуды проводится по поведению водяной пленки, которая по чистой поверхности распределяется тонким равномерным слоем. Загрязненная поверхность смачивается водой неравномерно, отдельными участками. Более чувствительным методом является распыление чистой воды с помощью пульверизатора. В местах загрязнений капли скапливаются, а на чистой – растекаются тонкой пленкой.

2.3 ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРИИ СИНТЕЗА

Вход в лабораторию разрешается *только преподавателям*, ведущим занятие, в случае научной работы – *научным руководителям*, при условии проверки знаний по технике безопасности.

Запрещается находиться в лаборатории одному, так как в случае необходимости некому будет оказать помощь.

Халат надевать и снимать следует вне лаборатории, так как при этом можно смахнуть что-нибудь со стола. Сумки следует поставить в специально отведенное место, запрещается ставить их на рабочие столы и подоконники.

Заняв рабочее место, следует осмотреть его. Сообщить преподавателю, если на рабочем месте разлита жидкость, имеются остатки кристаллического вещества.

Перед выполнением работы проверить по списку наличие оборудования (как правило, на столе) и реагентов (под тягой). Пользоваться только своей посудой и оборудованием, если обнаружили их нехватку – обратиться к лаборанту.

Посуда должна стоять на столе впереди, примерно на расстоянии вытянутой руки, нельзя ставить посуду на край стола, так как при выполнении записей можно смахнуть посуду локтем.

В лаборатории не разрешается бегать, так как можно что-нибудь разбить, громко разговаривать, так как повышенный голос необходим для привлечения внимания преподавателя в случае опасности. Если что-то случилось, следует четко позвать преподавателя и сказать, что произошло.

Категорически запрещается употребление пищи, так как внутрь может попасть ядовитое вещество. Для утоления жажды необходимо пользоваться столовой посудой из лаборантской, преподавательской или одноразовой.

Необходимо консультироваться с преподавателем в случае затруднения выбора реактивов, оборудования, обезвреживания отходов, по выполнению работы.

Следить за тем, чтобы не перепутать склянки и пробки к ним.

Сдать прибранное рабочее место лаборанту (помыть посуду, собрать оборудование по списку). Во время *синтезов органических веществ*, посуду *водой можно мыть не всегда*, поэтому следует проконсультироваться у преподавателя.

Обязанности дежурного

Получить у лаборанта реактивы, оборудование и литературу по списку.

В случае отсутствия необходимых реактивов и оборудования дежурный должен обратиться к лаборанту.

Перед занятиями проверить наличие дистиллированной воды.

В случае необходимости приготовить колотый лед.

Порядок приготовления льда для водно-ледовой бани следующий:

- достать пластиковую упаковку со льдом из холодильника в моечной комнате;
- пластиковую упаковку завернуть в достаточно большой кусок ветоши, собрав концы вместе;
- на полу, ударяя молотком по пластиковой упаковке, расколоть лед;
- развернуть ветошь, отобрать мелкие кусочки, продолжить измельчение (диаметр кусочков приблизительно 2–3 см) обязательно под защитой ветоши, мелкие кусочки льда могут травмировать глаза;
- упаковку сдать лаборанту.

Чтобы приготовить водно-ледовую баню ко льду приливают столько воды, чтобы охлаждаемый сосуд не плавал, а надежно стоял.

В конце занятия сдать оборудование лаборанту и проследить, чтобы студенты сдали рабочие места в порядке.

2.4 ПЛАНИРОВАНИЕ СИНТЕЗА

Выбор методики синтеза (литературный поиск). Для синтеза препарата недостаточно знать возможные способы получения вещества данного класса. Необходима конкретная методика (пропись), которая дает подробное описание операции, соотношение реагентов, особенности получения и очистки целевого соединения. Литература для поиска методик указана в списке рекомендованной литературы. Если найдено несколько методик, которые различаются одна от другой, то при выборе руководствуются:

- доступностью реактивов и оборудования;
- степенью токсичности веществ, возможностью обеспечения безопасной работы;
- продолжительностью и простотой операций;
- выходом конечного продукта и легкостью его очистки.

Когда проводится учебный синтез, то студентам выдается готовая методика. Вышеуказанный этап поиска есть только в зачетных и учебно-научных синтезах.

Обязательным требованием при проведении каждого синтеза является получение сведений о токсичности веществ по схеме: воздействие на организм, симптомы отравления, меры помощи. Кроме этого необходимо предусмотреть способы обезвреживания или утилизации отходов эксперимента.

Наиболее полные сведения о токсичности реагентов приводятся в справочниках [16, 17]. Справочник дает сведения, которые значительно превышают требования химиков. Это универсальное издание по антропогенному химическому воздействию на окружающую среду, пособие по экологии. Широко известен справочник «Вредные вещества в промышленности», последнее седьмое издание которого в трех томах вышло в 1975–1977 г, под редакцией Э.Н. Левиной.

Краткие сведения о токсичности органических веществ есть в справочнике: Грушко, Л.М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в воздухе / Л.М. Грушко. – М.: Химия. – 1986. – 207 с.

Источниками быстрых сведений о токсичности самых распространенных веществ являются: «Справочные таблицы по работе с реактивами» (Н.С. Семенов), которые имеются в лаборатории синтеза.

Источниками сведений о мерах безопасности служит также учебная литература, где обычно указываются меры предостережения по проведению синтеза, и собственный опыт работающего. Общий обзор по опасности реактивов приведен в практикуме по синтезу.

Далее в дневнике в разделе «Теоретические основы синтеза» студенты должны описать возможные способы получения веществ данного класса; реакции, которые лежат в основе выбранного пути синтеза и их механизм (в органическом синтезе); побочные процессы. Кроме этого, в кратком виде, даются ответы на вопросы, приведенные в методических рекомендациях к каждому конкретному синтезу. В этом подготовительном разделе даются расчеты, когда они предусмотрены заданием; указываются химические особенности препарата. При подготовке теоретического раздела можно пользоваться любыми учебниками по общей неорганической и органической химии и рекомендуемой литературой по синтезу.

Составление плана практической работы (мысленный эксперимент) имеет цель реальной организации рабочего времени. Он совмещается с отчетом о ходе работы (таблица 2.10). Нужно выделить основные стадии синтеза и их продолжительность, возможность совмещения стадий во времени, выделить

пассивные стадии, во время которых можно оформлять работу и сдавать преподавателю.

Оформление рабочего дневника ведется по единой форме.

Схема оформления синтеза в рабочем журнале:

- название работы, дата (с новой страницы);
- цель работы (масса конечного продукта и практические умения);
- теоретические основы синтеза;
- физико-химические особенности исходных веществ и продуктов реакции (по форме табл. 2.3, оформляется на одной странице);
- сведения о токсичности и мерах безопасной работы (по форме табл. 2.4, оформляется на одной странице в альбомном варианте);
- расчет синтеза: ход расчета, составление сводной таблицы расчетов (табл. 2.5);

Таблица 2.3

Сведения о физико-химических свойствах веществ

Вещество	Формула	Mr	ρ г/мл	Температура		Раствори- мость		Внешний вид	Другие данные
				Плавления	Кипения	В воде	В органических растворителях		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Таблица 2.4

Сведения о токсичности реagens

Группа хранения	Класс опасности	Последствия про- медления с помо- щью	Меры помощи	Пожароопасность	Нейтрализатор	Уборка. Обезвреживание
1	2	3	4	5	6	7

Таблица 2.5

Данные расчета

Вещество	М	Стехиометрические соотношения	Расчет количеств реагентов					
			По методике			По заданию		
			Количественные характеристики	п моль	Избыток п-кратность	п моль	Содержание вещества в растворе (С, W)	Загрузка в реальных единицах измерения
1	2	3	4	5	6	7	8	9

- список оборудования и реактивов; лабораторные методы, которые используются в работе;
- ход работы с выделением всех стадий и операций и указанием отклонений (табл. 2.6). Таблица оформляется на развороте – две страницы; на первой – 1, 2, 3 колонки, на второй – остальные;
- определение практического выхода продукта, материальный баланс.

Таблица 2.6

Отчет о ходе работы

Название стадии, операции	Рисунок прибора (или краткое описание), условия	Наблюдения	ТБ	Уравнения реакций, объяснение явлений
1	2	3	4	5

При небольшом количестве лабораторных работ подобная форма записи способствует осмысленному выполнению работы, повторяющаяся алгоритмичность дисциплинирует ум, помогает запомнить последовательность действий при подготовке к синтезу и его выполнению.

2.5 МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**2.5.1 ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ПРАВИЛАМ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

Цель: На демонстрационных опытах убедиться в необходимости соблюдать правила безопасности в химической лаборатории. Опыты проводятся демонстрационно, индивидуально или парами, в одном варианте. Студентам предоставляется время для изучения инструкций и подготовки реактивов и оборудования.

ния. **Опыты по демонстрации правил техники безопасности проводятся только под контролем и в присутствии преподавателя!** Опыты кратко описываются в лабораторном журнале, формулируются выводы.

Подготовка к ликвидации чрезвычайных ситуаций

Опыт 1. Использование безопасных способов отбора химически агрессивных жидкостей.

Цель: Изучить способы отбора агрессивных жидкостей.

Задание. Собрать пипетку для отбора агрессивной жидкости (рис. 2.3.). Для этого соединить пипетку резиновым шлангом с грушей и научиться набирать жидкость одной рукой.

Второй вариант: тройник с оливами на концах трубок соединить короткой резиновой трубкой один конец с пипеткой, второй с маленькой резиновой грушей. Научиться работать с пипеткой, набирая концентрированную серную кислоту. Для этого указательным пальцем левой руки закрыть свободный верхний конец тройника, сжать слегка грушу и опустить пипетку в жидкость, отпустить грушу, набрав реактив, перенести пипетку в сосуд и, сжимая грушу, выпустить жидкость. Промыть пробирку сначала водой в стакане, набрав ее в пипетку, а потом под краном.

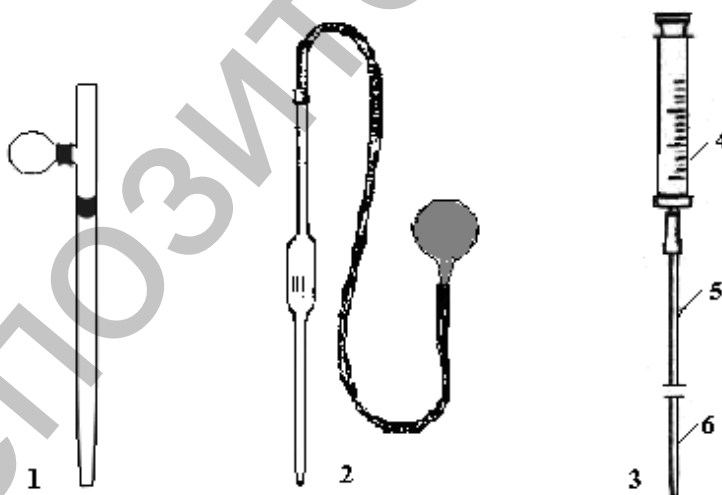


Рис. 2.3. Варианты использования приспособлений для отбора агрессивной или токсической жидкости:

- 1 – пипетка с тройником и грушей, 2 – пипетка с грушей и резиновым шлангом, 3 – приспособление для засасывания жидкостей в пипетку: 4 – медицинский шприц; 5 – отрезок резинового шланга; 6 – игла.

Сконструировать приспособление для отбора жидкости шприцем.

Вывод: запрещается набирать агрессивные жидкости в пипетку с помощью рта.

Опыт 2. Приготовление адсорбентов для уборки пролитой жидкости и тушения небольших локальных пожаров.

Цель: научиться приготавливать универсальный адсорбент, хранить и использовать его.

Задание. Приготовить адсорбент из составных частей. Для этого глину просеять через сито, отвесить приблизительно по 100 г глины, песка и мела или 100 г гидрокарбоната натрия, предварительно растертого в ступке, всыпать все в круглодонную колбу, поворачивать ее в горизонтальном направлении, перемешивая составные части адсорбента. Засыпать в полиэтиленовый пакет и завязать.

Использование: 1) 2–3 мл концентрированной серной кислоты «разлить» на кусочек линолеума, имитирующего покрытие лабораторного стола. Развязать пакет с адсорбентом и высыпать его сначала по периметру, а потом в центр разлитой жидкости. Перемешать шпателем, втирая адсорбент в пятно, пока не произойдет нейтрализация. Черное пятно должно исчезнуть. Далее следует собрать совком на фанерку содержимое и выбросить с твердыми отходами.

2) Налить в выпарительную чашку немного (5 мл) спирта и поджечь его. Потушить «пожар» адсорбентом, засыпав огонь таким образом, чтобы полностью преградить доступ воздуха. Перемешать адсорбент и опять поджечь, еще раз засыпать адсорбентом. Остаток можно выбросить с твердыми отходами.

В журнале записать роль составных частей адсорбента: песок – разрыхлитель, предотвращает слеживаемость; глина – собственно адсорбент; гидрокарбонат натрия – нейтрализатор оснований (как кислая соль) и кислот.

Демонстрация эффектов в опытах, проводимых с нарушением правил ТБ

Опыты с эффектом «вскипания» и большим экзотермическим эффектом

Цель: научиться анализировать опыты с целью предсказания эффектов и получить опыт реагирования на «нештатные» ситуации.

Опыт 3. Наполнить почти до краев стакан (100 мл) водой, довести до кипения, и в кипящую воду опустить с помощью фарфоровой ложечки порошкообразный активированный уголь.

ОСТОРОЖНО! Вносить уголь на расстоянии вытянутой руки и быстро отступить на метр от плитки. Наблюдать бурное вскипание и изливание содержимого на плитку. *Из активированного угля выделяется много воздуха, который вызывает вспенивание, а частички порошка являются центрами кипения.*

Как поступить в дальнейшем с электрической плиткой?

Уголь используется для осветления растворов при выполнении синтезов. *Какой вывод вы сделали?*

Опыт 4. В пробирку, закрепленную в штативе, налить на половину ее объема концентрированного раствора H_2O_2 (или приготовить раствор из 1 таблетки гидроперита), добавить на кончике стеклянного шпателя кристаллического KMnO_4 . Наблюдать бурное протекание реакции, *поэтому работать на расстоянии вытянутой руки*. Лучинкой определить наличие кислорода.

Как выполнить эксперимент «спокойно»? Прodelать опыт в безопасном варианте. (Вспомнив закон действующих масс, вы догадаетесь, что вместо кристаллического вещества следует использовать концентрированный раствор перманганата калия).

Опыт 5. Приготовить 50 г 10% раствора хлорида марганца (II) из кристаллического $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Нагреть раствор до 50°C . Влить приготовленный раствор в подогретый до 40°C 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия, взятый в эквивалентном количестве. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать? (Обратите внимание на продукты реакции) **ВНИМАНИЕ!** Растворы сливать, поставив стаканы в кристаллизатор не наклоняясь над сосудом, так как будет бурое «вскипание реакционной массы». *Сделать вывод о технике эксперимента с выделением большого количества газов.*

Опыт 6. Взаимодействие натрия с водой в разных условиях.

Приготовьте кристаллизатор, высокий стакан и пробирку, наполненные на треть водой. Опустить в каждый сосуд по кусочку натрия величиной с булавочную головку. **Осторожно! Опыт выполнять в очках, натрий опускать пинцетом на расстоянии вытянутой руки.** Сравнить наблюдаемые эффекты.

Еще один вариант – выполнять обязательно под тягой при опущенной створке. Вырезают кружок фильтровальной бумаги по размеру стаканчика. Опускают его на воду, налитую на высоту 0,5 см стакана, чтобы он (кружок) не утонул, а лежал на поверхности воды. Кладут на него кусочек натрия, закрывают створку вытяжного шкафа. За стеклом наблюдают воспламенение натрия и шумовые эффекты. (рис. 2.4).

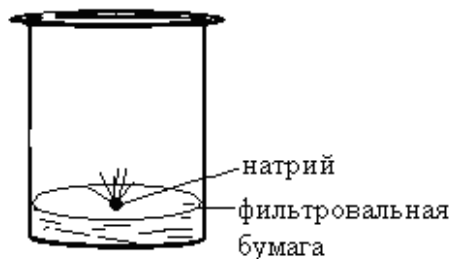


Рис. 2.4. Взаимодействие натрия с водой.

Так как воды недостаточно, теплота, образующаяся в процессе экзотермической реакции, не отводится, поэтому натрий загорается и может выскочить из сосуда. Треск во время реакции объясняется образованием гидратированных ионов, а во время образования химической связи энергия выделяется.

Сделайте вывод о наиболее безопасном способе проведения опыта. Какие факторы являются источниками опасности?

Опыт 7. Демонстрация агрессивности концентрированной серной кислоты.

Цель: на примере химических свойств серной кислоты показать опасность контакта кислот с тканями живых организмов.

а) обугливание концентрированной серной кислотой сахара

В стакан вместимостью 100–200 мл кладут 10 г истертого в порошок сахара, к нему добавляют 1 мл воды до образования густой кашицы, затем приливают 5 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают содержимое стеклянной палочкой; происходит почернение и вспучивание массы вследствие образования углекислого и сернистого газов, которая ползет вверх и выходит из стакана.

б) обугливание бумаги

Стеклянную палочку обмакивают в раствор разбавленной серной кислоты и пишут что-нибудь ею на бумаге, далее держат бумагу над пламенем спиртовки на высоте 10 см; от испарения воды серная кислота становится концентрированной и обугливает бумагу, на ней проявляются черные знаки.

в) демонстрация растворения концентрированной серной кислоты.

В высокий термостойкий стакан наливают 50 мл концентрированной серной кислоты. Вливают в нее 25 мл воды (на расстоянии вытянутой руки, лучше в перчатке). Наблюдают сильное запотевание стенок стакана и появление пара. Можно осторожно рукой дотронуться до стакана сразу после опыта и спустя 2 минуты.

Объясните наблюдаемые явления. Сделайте вывод о действии серной кислоты на органические вещества, которые являются восстановителями. Сделайте вывод о смешивании двух жидких веществ с различной плотностью, сопровождаемых экзотермическим эффектом. Почему таким способом нельзя смешивать большие количества этих жидкостей?

Опыты по получению и обезвреживанию ядовитых газов

Цель: научиться получать ядовитые газы в условиях вытяжной системы и при отсутствии ее, утилизировать или уничтожать использование реактива.

Опыт 8. Получение бурого газа (диоксида азота) и хлора в приборе «химический аквариум».

В практике экологических, биологических и биохимических исследований необходимо изучать действие ядовитых газов на живые организмы. При отсутствии вытяжной системы можно провести опыты с ядовитыми газами в приборе, условно названном «химическим аквариумом», потому что многие из них, например, SO_2 , HCl , Cl_2 , H_2S , NH_3 реагируют с водой и поглощаются данным веществом. Суть отражена на рис. 2.5. В колбу наливают воду и добавляют необходимый реагент, визуализирующий процесс, это может быть индикатор либо вещество, при взаимодействии газа с которым наблюдается видимый эффект.

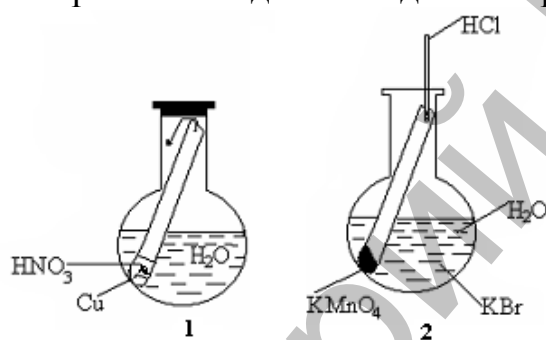


Рис. 2.5. Прибор и реактивы для получения диоксида азота (1) и хлора (2).

В маленькую пробирку насыпают твердый реагент, чтобы он только покрывал дно пробирки, из пипетки приливают жидкий реагент и быстро закрывают пробкой. Колбу плавно покачивают для поглощения газа водой; при большем количестве реагентов выделится много газа и пробку может выбить. Для обезвреживания продуктов реакции, например, в случае получения диоксида азота, на секунду переворачивают колбу вверх дном так, чтобы вода зашла в маленькую пробирку. Оставляют реакционную смесь на время поглощения всего газа, потом нейтрализуют ее гидрокарбонатом натрия, добавляют гидрофосфат аммония. Полученный раствор используют как удобрение с макро- и микроэлементами – нитрат-ион, фосфат-ион, катионы аммония и меди (II). В приборе 2 можно одновременно с хлором получить бромную воду и использовать ее для анализа непредельных соединений, например, непредельных жирных кислот.

Способы получения и обезвреживания газов отражены в технологической схеме (табл. 2.7). Можно получать и изучать свойства газов в колбе без воды, поместив на дно кусочки фильтровальной бумаги или комочки ваты, смоченные соответствующими реактивами. Однако, в таком случае, возникают трудности с безопасной утилизацией газов.

Таблица 2.7
Технологическая схема получения и исследования ядовитых газов в случае отсутствия вытяжной системы

Газ	Реактивы в колбе (варианты)	Реактивы в пробирке	Наблюдаемый эффект	Демонтаж прибора и обезвреживание
SO₂	1) вода + лакмус 2) вода + BaCl ₂ 3) вода + K ₂ Cr ₂ O ₇	NaHSO ₃ кр. (или Cu) + H ₂ SO ₄ конц.	1) покраснение 2) помутнение 3) раствор зеленеет	1) нейтрализовать 2) полностью осадить ионы бария 3) осадить щелочью Cr(OH) ₃ осадок отфильтровать, выбросить с твердыми отходами
Cl₂	1) вода + NaBr 2) вода + KI + крахмал 3) вода + фуксин 4) вода + NaOH + индикатор	KMnO ₄ кр. – на дне пробирки + HCl – 1мл	1) раствор буреет 2) синеет 3) обесцвечивается 4) в зависимости от количества хлора	Пробирка извлекается в перчатках на свежем воздухе и заливается раствором сульфита натрия 1) используется как бромная вода 2,3,4 – нейтрализовать и вылить в канализацию

HCl	1) вода + лакмус 2) вода + AgNO_3	NaCl кр. + H_2SO_4 – 3–4 капли	1) краснеет 2) мутнеет	1) нейтрализовать 2) осадить ионы серебра, отфильтровать для дальнейшей регенерации
NH₃	1) вода + фенолфталеин 2) одна капля конц. HCl на дно <i>сухой</i> колбы	NaOH – 1–2 ку-сочка + NH_4Cl крист. столько же + добавить 2–3 капли воды	1) раствор малиновый 2) колба заполняется дымом	1) нейтрализовать 2) залить водой, можно использовать как реактив
H₂S	1) вода + индикатор 2) вода + NaOH + индикатор 3) вода + ZnCl_2	1) K_2S + H_2SO_4 разб. 2) FeS + H_2SO_4 разб.	1) краснеет 2) изменяется цвет 3) белый осадок	1) нейтрализовать 2) нейтрализовать 3) осадить полностью ионы

На рис. 2.6. показан способ изучения действия газов на растения с использованием подобного прибора, например, устанавливают сравнительную устойчивость растений к сернистому газу, определяют наиболее чувствительные растения, которые могут быть биоиндикаторами.

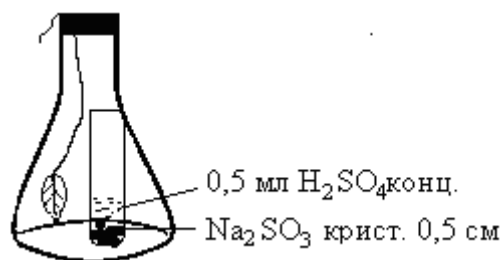


Рис. 2.6. Изучение действия сернистого газа на лист растения.

Опыт 9. Совместное растирание окислителя и восстановителя.

В ступку на кончике стеклянного шпателя вносят кристаллический хлорат калия (бертолетовую соль) и столько же серы. **Руки обматывают полотенцем. Работать в очках!** Сильно растирают смесь пестиком, не наклоняясь над сосудом. Раздаются характерные хлопки, похожие на взрывы детских пистонов. Опыт можно провести и на металлической пластинке, например, на подставке металлического штатива: насыпают одинаковые кучки (по одному стеклянному шпателю диаметром 0,5 см) порошка серы и бертолетовой соли, перемешивают их и сильно растирают.

Техника безопасности при работе с приборами

Опыт 10. Получение метана.

Чтобы не было путаницы в составлении инструкций и их чтении, рекомендуется называть сосуд, где протекает реакция, *реактором*, например, пробирка-реактор, а сосуд, где собирается продукт – *приемником*.

Наполняют наполовину пробирку-реактор смесью ацетата натрия и натронной извести (1:2), смешивание можно провести в круглодонной колбе. Закрывают пробирку изогнутой газоотводной трубкой (рис. 2.7).

Метан собирают способом вытеснения воды в приемник, в качестве которого лучше использовать большую демонстрационную пробирку. Пробирку с собранным газом закрывают пробкой и ставят в штатив для пробирок. Готовят стакан с водой и горящую лучинку, снимают пробку с приемника, поджигают газ у отверстия и тут же сильным током приливают воду, вытесняя газ к отверстию, лучинка после поджигания убирается (рис. 2.8). Не

следует наклоняться над пробиркой, так как горящий факел может быть *довольно высоким*; чем *сильнее ток воды*, тем *больше факел*.

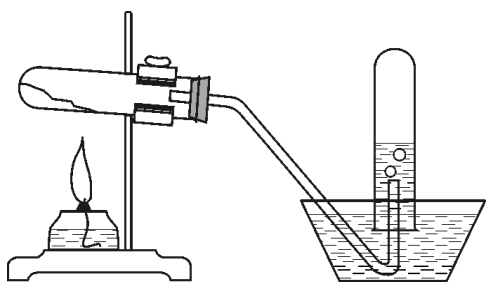


Рис. 2.7. **Прибор для получения метана.**

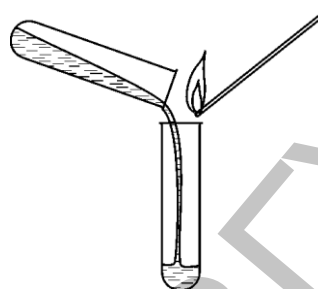


Рис. 2.8. **Сжигание метана.**

Ответьте на вопросы. Почему может произойти «засасывание» жидкости в пробирку, почему стеклянная пробирка может лопнуть, какие приборы можно нагревать на открытом пламени?

Выводы.

- Если в приборе несколько мест соединения частей, каждая для устойчивости *должна быть закреплена в штативе* (это дополнительные «руки» химика-экспериментатора). Со штативом необходимо научиться работать в совершенстве, узнав все его возможности.

- При проведении опыта руки у экспериментатора должны *быть свободны* для манипуляций в случае возникновения аварийных ситуаций.

- При сборке приборов с нагреванием открытым пламенем необходимо *определить места, где возможно растрескивание посуды* и принять меры, например, монтировать эту часть на подносе (фотованночке).

- В эксперименте с нагреванием и выделением большого количества газов должно быть обеспечено *сообщение с атмосферой*.

- При получении газов с поглощением их жидкостью необходимо *обеспечить постоянный ток газа* для предохранения от засасывания жидкости в пробирку-реактор, с той же целью недопустимо прекращать нагревание реакционной пробирки, пока есть контакт газоотводной трубки с жидкостью (сначала нарушить контакт, затем прекратить нагрев).

- *Рядом с действующим прибором находится в защитных очках! Не стоять близко с прибором, лучше наблюдать за процессом сбоку и стоя.*

Будьте бдительны. В литературе по эксперименту встречаются опасные ошибки. Например, как в нижеследующем примере, в инструкции для проведения эксперимента помещен рисунок (рис. 2.9).

Выявите опасные ситуации при получении бромэтана в этом приборе.

Инструкция «Синтез бромэтана из спирта».

Составьте прибор по рис. 2.9 и получите бромэтан при взаимодействии этанола с бромоводородом. Для этого в колбу вместимостью 50 мл осторожно налейте по 3 мл этанола и серной кислоты. После того как смесь остынет, добавляйте по каплям 3 мл воды и внесите 5г бромида калия или бромида натрия, закройте колбу пробкой с холодильником, конец которого опустите в колбу со смесью воды и льда. Во время нагревания смеси следите за конденсацией паров бромэтана в холодильнике. После того как в приемник перестанут поступать маслянистые капли, нагревание прекратите.

Содержимое приемника вылейте в делительную воронку и дайте жидкости отстояться. Затем отделите нижний слой бромэтана, добавьте воду, взболтайте и снова налейте смесь в делительную воронку. После отстаивания вновь отделите бромэтан».

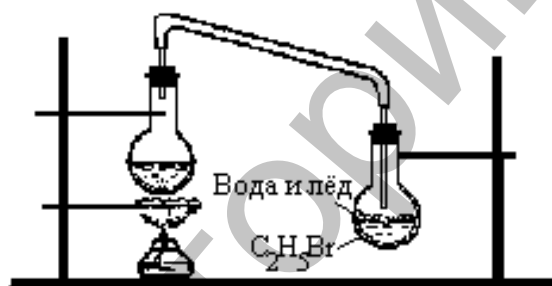


Рис. 2.9. Схема опыта по получению бромэтана.

Ответ. На рисунке показан прибор, собранный герметично, его нагревание опасно, так как возможен разрыв прибора. Бромэтил должен собираться под воду.

2.5.2 РАБОТА СО СТЕКЛОМ

Цель: Научиться изготавливать простейшие приборы.

Изготовление простейших приборов. Внимание, ТБ! Работать в защитных очках!

Резать трубки малого диаметра (до 10 мм) можно без специальных приспособлений. Для этого острым ребром трехгранного напильника поперек трубки наносят надрезающую черту. Эту операцию проводят, удерживая трубку левой рукой. Большим пальцем правой руки прижимают трубку к острой грани напильника и одновременно поворачивают напильник на небольшой угол, определяя по трению, происходит ли надрезание трубки. Большими пальцами берут трубку с противоположной стороны от надреза и ломают ее растягивающим движением (рис. 2.10).

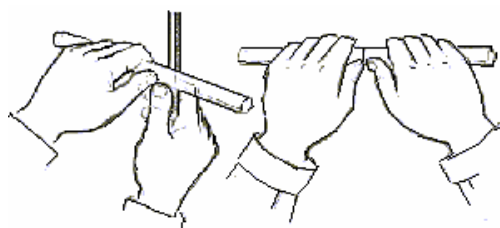


Рис. 2.10. Прием разламывания надрезанной трубки.

Надрез можно выполнить на столе. Для этого положить трубку, поставить большой палец на место надреза и провести напильником по трубке, перевернуть обратной стороной и, ограничивая большим пальцем место предыдущего надреза, провести острым концом напильника. Осторожно! При сильном нажатии трубка ломается с разбросом стекла.

Срез трубки не должен быть ступенчатым и не должен иметь трещин. Острые края изделия обтачивают корундовым бруском, либо оплавливают концы, вращая трубку, на пламени спиртовки и далее прижимают оплавленный конец к деревянному бруску. Можно сточить края шлифованием. Для этого на толстую стеклянную пластину помещают порошок, смоченный водой, маслом или глицерином. Стачиваемую трубку водят круговыми движениями, прижимая ее.

Сгибание трубок малого диаметра (до 30 мм). Трубку отмеряют, отрезают и размечают место, где будет изгиб. Сгибают на газовой горелке с широким плоским пламенем, (для получения последнего на газовую горелку надевают насадку «ласточкин хвост» (рис. 2.11(а)). Двумя руками трубку нагревают в таком пламени по всей его ширине, вращая равномерно со скоростью примерно один оборот за 2 с, иногда пробуя на податливость к изгибу. После размягчения трубку сгибают вне пламени кверху.

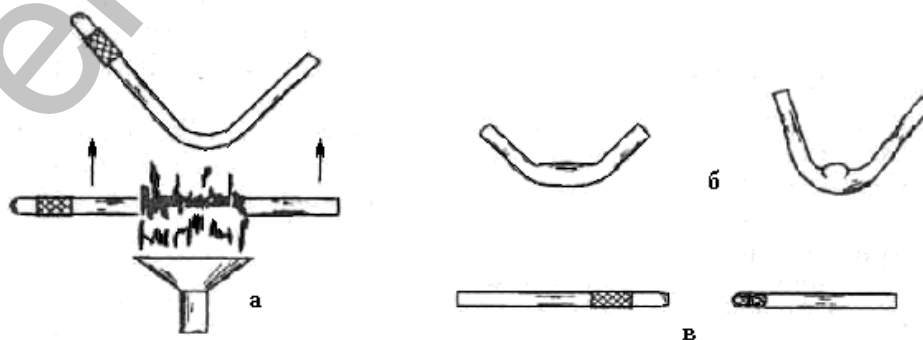


Рис. 2.11. Сгибание стеклянной трубки: *а* – нагревание в пламени «ласточкин хвост»; *б* – неправильно согнутые трубки; *в* – способы закрытия одного конца трубки.

Перед сгибанием трубку прекращают вращать в пламени и подогревают лишь нижнюю часть размягченного стекла. При этом некоторое количество стекла стечет вниз в подогреваемую зону – будущую внешнюю сторону изгиба. Этим самым увеличивают толщину стенок внешней стороны угла. Сгибать сильно размягченную трубку не рекомендуется, так как в месте сгиба образуется складка (рис. 2.11(б)). Проверяют плоскость изготовленной трубки, положив ее на ровную подставку, при необходимости, быстро подправляют. При повторном разогревании качественно изгиб изготовить нельзя.

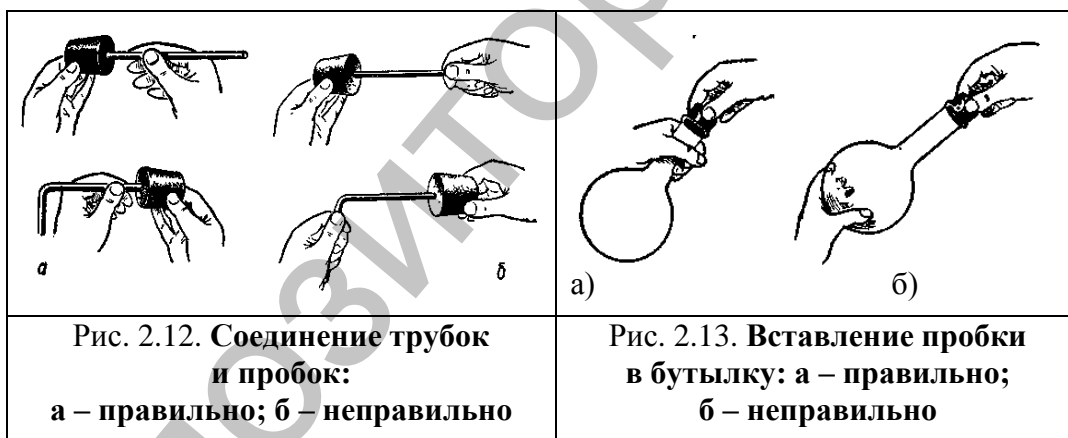
Оттягивание трубок и получение капилляров. Проводят нагреванием трубки в желаемом месте при непрерывном ее вращении до размягчения. Если нужно получить капилляр, то трубку вынимают из пламени и, не спеша, растягивают обеими руками. В зависимости от степени размягчения и скорости растягивания получаются капилляры с разной толщиной стенки и диаметром. Чем длиннее нагретая часть трубки, тем более острый конус получается при растягивании и, наоборот, для крутой перетяжки ее следует нагревать на остром пламени горелки. Впервые работая рекомендуется держать трубку при растяжении вертикально, в этом случае меньше вероятность изгибания капилляра.

Запайвание трубки. Для запайвания сначала оттягивают конец трубки и отрезают полученный капилляр. Затем вновь нагревают полученный конец трубки острым пламенем горелки, вращая трубку и не вынимая ее из пламени, оплавляя конус трубки возможно ближе к его концу (для устранения утолщения можно осторожно вдуть в трубку воздух, пока не получится правильный округлый конец).

Соединение трубок производят различными способами. Лучший – сборка приборов из стандартных стеклянных модулей, снабженных типовыми конусными соединительными элементами – шлифами. Уплотнение – действие при монтаже химических приборов, направленное на герметизацию соединений за счет плотного прилегания соединяемых частей. Уплотняющими средствами являются невысыхающие смазки, например вазелин или др. Нельзя пользоваться высыхающими смазками, например, растительным маслом. Разбирать соединения следует сразу после проведения эксперимента. Эти приборы дорогие, поэтому требуют бережного отношения. Их необходимо очистить от смазки, обработать бензином, вымыть моющими средствами, высушить, хранить в разобранном виде. Стеклянные трубки разного диаметра соединяют между собой эластичными трубками через стеклянные переходники из прозрачного полихлорвинила, а при их отсутствии – резино-

выми. При выборе эластичных трубок следует учитывать влияние на них среды и температуры. При работе с углеводородами не следует допускать контакта резинового соединения с парами, а при высоких температурах нельзя пользоваться полихлорвиниловыми. Со стеклянными сосудами трубки соединяются с помощью пробок. Прорези в пробках выполняют с помощью пробочного сверла. Сверло подбирают на 2 мм меньше необходимого диаметра. Смачивают сверло глицерином или водой, центрируют его на пробке и ввинчивающим движением сверла наносят надрез. Далее сверлить можно, удерживая пробку навесу.

Правильно подобранная и обжатая пробка должна входить в предназначенное для нее отверстие не слишком туго, и не слишком слабо. Если пробка может быть введена в отверстие сосуда лишь с большим усилием, то она непригодна: стекло может треснуть и поранить руки. Для того, чтобы изготовить простейший прибор – газоотводную трубку с пробкой – стеклянную трубку, для которой в пробке сделано отверстие, вставляют в нее вращательным движением с одновременно умеренным нажатием. Конеч трубки должен быть оплавлен. Во избежание поломки трубку следует держать как можно ближе к тому ее концу, который вставляют в пробку (рис. 2.12).



2.5.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Расчеты для приготовления растворов приведены в первой части пособия. Для практического приготовления растворов необходимо определить исходное содержание растворенных веществ в растворе. Для этого измеряется плотность растворов. Чтобы измерить плотность, необходимо:

- в справочнике найти данные продажных реактивов (т.е. поступающих в лабораторию в технологической упаковке), где указаны их концентрации и плотности;
- в цилиндр налить жидкость для измерения плотности на две третьих его объема, поставить рядом стакан с водой для ополас-

кивания ареометра, чтобы концентрированные кислоты не капали на пол лаборатории при их ополаскивании под краном водопровода;

- подобрать в наборе соответствующий ареометр и опустить его в цилиндр с реактивом по стенке, при этом цилиндр следует немного наклонить, чтобы не было резкого падения ареометра на дно. Выпрямить цилиндр, установив его на горизонтальную плоскость и снять показания шкалы на уровне глаз;

- ареометр аккуратно перенести в рядом стоящий стакан с водой и ополоснуть его, затем ополоснуть под краном, высушить ветошью и вернуть в набор, реактив слить в склянку для хранения. Если ареометр «утонул», закрыть отверстие цилиндра стеклянной пластинкой, оставляя небольшое отверстие, через которое слить реактив в склянку и извлечь ареометр (в перчатках), вымыть его.

Если измерялась плотность концентрированных кислот, то в цилиндр после слива реактива налить воду, слить ее, и извлечь ареометр. Необходимо учесть, что дальнейшее измерение плотности в данном цилиндре проводить нельзя, так как он будет влажным, что изменит концентрацию измеряемого реактива.

Необходимо помнить, что при наполнении цилиндра водой после летучих кислот, пары их могут обжечь слизистые. Поэтому не следует наклоняться над сосудом, и первый этап промывки следует выполнить под тягой.

- по справочнику, пользуясь таблицами соответствия плотностей и содержания растворенных веществ, найти соответствующие данной плотности значения массовой доли и концентрации растворенных веществ.

- заполнить таблицу (2.8) на доске и в рабочем журнале.

Таблица 2.8

**Плотность основных реактивов для приготовления
разбавленных растворов из них**

Растворы веществ	Плотность ρ г/мл	Массовая доля W	Концентрация С моль/л	Примечание
HNO ₃				Летучая, плотность, следует измерять заново
H ₂ SO ₄				
HCl				Летучая, плотность, следует измерять заново

H_3PO_4				
NH_3				Летуч, плотность, следует измерять заново

Данные таблицы необходимы будут для расчета синтеза при подготовке к занятиям.

Так как в биохимических исследования часто требуется использование растворов, приведем методики получения растворов некоторых веществ.

Приготовление 2 л 0,01 М раствора KMnO_4 [4]

Расчет:

$0,01 = X \text{ моль} / 2 \text{ л}$; отсюда: $X = 0,01 \cdot 2 = 0,02 \text{ (моль)}$;

$M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ (г/моль)}$; $m(\text{KMnO}_4) = 0,02 \cdot 158 = 3,16 \text{ (г)}$.

Взвешивают на технических весах в бюксе 3,16 г KMnO_4 и переносят в стакан вместимостью 400–500 мл; наливают 200–250 мл воды, перемешивают стеклянной палочкой. Воду предварительно нагревают до 40–50°C, так как перманганат плохо растворяется в холодной воде. Из стакана раствор сливают в чистую бутылку, а в стакан прибавляют еще 200–250 мл теплой воды, вновь сливают и так до тех пор, пока новые порции воды не перестанут окрашиваться в розовый цвет. В стакане может остаться некоторое количество диоксида марганца. Раствор доводят до метки, хорошо перемешивают и оставляют стоять 7–8 дней. В течение этого времени примеси окисляются, осаждаются MnO_2 . Раствор перманганата калия сливают при помощи сифона в другую бутылку. Раствор хранят в бутылках из темного стекла. Следует избегать соприкосновения раствора с резиновыми трубками или пробками, так как он окисляет резину и при этом меняется концентрация.

Задание: приготовьте по этой методике 20 мл 0,01 М раствора KMnO_4 .

Приготовление 2 л 0,05 М раствора тиосульфата натрия [4]

Пентагидрат тиосульфата натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является восстановителем. Его используют в количественном анализе для определения иода.

Молярная масса равна 248 г/моль.

Для получения 2 л необходимо $2 \cdot 0,05 \cdot 248 = 24,8 \text{ (г)}$

На технических весах взвешивают рассчитанную массу тиосульфата натрия. Массу навески $\approx 25 \text{ г}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ раство-

ряют при комнатной температуре в соответствующем объеме свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Воду кипятят для удаления диоксида углерода, так как угольная кислота частично разлагает тиосульфат натрия, что вызывает увеличение эквивалентной молярной концентрации раствора:

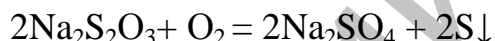


К полученному раствору тиосульфата натрия прибавляют около 0,1 г карбоната натрия, который связывает поглощаемый раствором из воздуха диоксид углерода:



Раствор тиосульфата натрия хранят в темной бутылке, которую закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью, поглощающей CO_2 .

Тиосульфат натрия разлагается на свету под действием кислорода воздуха, и эквивалентная молярная концентрация раствора уменьшается:



Приготовление 250 мл 0,05 М раствора иода [4]

Иод мало растворим в воде (насыщенный раствор иода – 0,03%-ный). Такая концентрация недостаточна для многих химических реакций, но иод хорошо растворяется в концентрированном растворе иодида калия, образуя комплексное соединение $\text{K}[\text{I}_3]$. Комплексный ион $[\text{I}_3]^-$ имеет малую константу устойчивости и реагирует с восстановителем как свободный иод: $[\text{I}_3]^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{I}^-$.

Для приготовления необходимо взять $m(\text{I}_2) = 0,25 \cdot 0,05 \cdot 254 \approx 3,2$ (г).

Иодида калия берут примерно в четыре раза больше. В бюксе на технических весах взвешивают иодид калия, затем в этом же бюксе взвешивают рассчитанное количество иода. Прибавляют 8 мл воды. Смесь тщательно перемешивают до полного растворения иода и переносят в склянку из темного стекла, доливают водой до 250 мл, закрывают пришлифованной пробкой и хорошо перемешивают.

Приготовление растворов точной концентрации

Для приготовления растворов точной концентрации применяют мерные колбы разной вместимости. Мерная колба представляет собой плоскодонный сосуд с узким горлом, на котором нанесена кольцевая метка. На колбе указана ее вместимость при определенной температуре, например 200 мл при 20°C. Чаще всего используют мерные колбы вместимостью, мл: 2000, 1000, 500, 250,

200, 100, 50 и 25. Мерные колбы имеют пришлифованные пробки.

Вещества для приготовления растворов точной концентрации должны удовлетворять следующим требованиям:

- иметь определенный химический состав, выраженный точной формулой;

- состав вещества не должен изменяться при хранении.

Навеску вещества, взвешенную на часовом стекле или в бюксе на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, переносят в мерную колбу через воронку. Остатки вещества тщательно смывают водой из промывалки со стекла и воронки. Колбу наполняют примерно до половины ее объема, перемешивают содержимое колбы круговыми движениями до полного растворения вещества и доводят уровень раствора до метки. Если жидкость прозрачная, то смотрят по нижнему мениску, если жидкость непрозрачна, то смотрят по верхнему мениску; при этом глаза наблюдателя должны находиться на уровне метки.

Если при растворении вещества выделяется теплота, то необходимо охладить раствор и затем доводить его до метки. Колбу с раствором закрывают пробкой и перемешивают, многократно переворачивая ее. Раствор в мерных колбах не нагревают и не хранят продолжительное время.

Упражнения в расчетах по приготовлению растворов

1. Какую массу декагидрата карбоната натрия и какой объем воды надо взять для приготовления 500 мл раствора с массовой долей карбоната натрия 0,1. (Ответ. 150 г; 403 мл).

2. Какую массу медного купороса надо взять для приготовления 2 л 0,25 М раствора сульфата меди? (Ответ. 125 г).

3. Какой объем 2 М раствора КОН необходимо взять, чтобы получить 5 л 0,1 М раствора ? (Ответ. 250 мл).

4. Какой объем раствора азотной кислоты ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) надо взять для получения 200 мл 2 М раствора ? (Ответ. 64 мл).

5. Из 25,00 мл раствора HCl получено 2,87 г хлорида серебра. Какой объем раствора HCl надо взять, чтобы при разбавлении водой получить 2 л 0,15 М раствора? (Ответ. 375 мл).

6. Какой объем воды надо прибавить к 200 мл раствора азотной кислоты плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$, чтобы получить 2 М раствор? (Ответ. 1288 мл).

7. Смешали 500 мл раствора с массовой долей гидроксида калия 0,1 и 300 мл раствора с массовой долей КОН 0,2. Вычислить массовую долю и молярную концентрацию. (Ответ. 14%; 2,9 моль/л).

8. Провести расчет для получения раствора с массовой долей серной кислоты 0,1 из имеющегося в лаборатории 350 мл раствора плотностью $1,531 \text{ г/см}^3$ с массовой долей серной кислоты 0,63. (Ответ. Следует добавить 2840 мл воды).

9. Какой объем уксусной кислоты ($\rho = 1,055 \text{ г/см}^3$) надо взять для приготовления 2 л 2 М раствора? (Ответ. 232,4 мл).

10. Какие объемы растворов с массовыми долями гидроксида натрия соответственно 0,5 и 0,2 надо взять для приготовления 500 мл раствора с массовой долей вещества 0,4? (Ответ. 312 мл; 195 мл).

11. Какие объемы 2,0 и 0,2 М. растворов КОН потребуется для приготовления 1,8 л 0,6 М раствора? (Ответ. 400 мл; 1400 мл).

12. Какую массу медного купороса следует прибавить к 270 мл воды, чтобы получить 10%-й раствор сульфата меди? (Ответ. 50 г).

13. Для синтеза необходимо приготовить 400 г 20%-го карбоната натрия. Как его приготовить из имеющегося в лаборатории 10%-го раствора карбоната натрия и кристаллической соды? (Ответ. 148 г кристаллической соды и 252 г 10% раствора карбоната натрия).

14. Для биохимического исследования необходимо приготовить 20%-й раствор хлористого водорода ($\rho=1,18 \text{ г/мл}$). Как его приготовить из имеющегося в лаборатории 36%-го раствора соляной кислоты ($\rho=1,18 \text{ г/мл}$)?

15. От синтеза остались растворы: 100 мл раствора плотностью $1,05 \text{ г/мл}$ с массовой долей азотной кислоты 0,1 и 150 мл раствора плотностью $1,12 \text{ г/мл}$ с массовой долей азотной кислоты 0,2. Лаборант слил эти растворы в один сосуд. Какова массовая доля азотной кислоты в полученном растворе? (Ответ. 0,16).

2.5.4 СИНТЕЗ ХЛОРИДА АММОНИЯ

Цель: Научиться планировать синтез, производить теоретическое обоснование, расчеты. Практически изучить основные лабораторные приемы работы: *охлаждение, перемешивание, упаривание, фильтрование, высушивание.*

Оформление работы в журнале.

1. *Теоретические основы синтеза* (составить краткий конспект).

а) Получение солей аммония, их отношение к щелочам.

б) Разложение солей аммония; типы реакций разложения.

в) Проявляют ли соли аммония восстановительные свойства?

2. *Физико-химические свойства исходных веществ.*

В данной работе используются растворы веществ, поэтому

можно не заполнять рекомендуемую таблицу, а лишь привести данные для NH_4Cl из справочника.

3. *Сведения о токсичности веществ.*

4. *Расчет количеств веществ, участвующих в реакции; определение загрузки. Результаты расчетов сведите в таблицу (2.9).*

Помните: количества веществ, участвующих в реакции, необходимо вычислять при любом способе расчета. Только в этом случае легко контролировать правильность расчета и самому студенту и преподавателю.

Ход работы.

Методика синтеза (пропись). Переписывать в тетрадь не следует.

«В стакан помещают раствор аммиака, соответствующий количеству аммиака 0,11 моль, охлаждают в кристаллизаторе на водно-ледяной бане и осторожно, по порциям, добавляют рассчитанный объем раствора соляной кислоты в количестве 0,1 моль. Реакционную смесь при этом постоянно перемешивают круговыми движениями руки. Нужно избегать сильного выделения «дыма». После окончания добавления соляной кислоты проверяют реакцию среды по универсальному индикатору: она должна быть слабощелочной ($\text{pH}=8$).

Затем смесь нагревают на сетке почти до кипения, фильтруют горячим через складчатый фильтр в фарфоровую чашку и выпаривают до появления пленки на поверхности раствора. После охлаждения осадок отсасывают в вакууме, отжимают и высушивают при $40\text{--}50^\circ$. В ходе сушки определяют потери вещества в фильтрате по его объему и данным по растворимости NH_4Cl . Фильтрат следует сдать преподавателю или дежурному для получения дополнительного количества вещества».

Приведенную методику необходимо изучить и заранее составить план работы, обозначив каждый этап по его главной операции и отметив «пассивные» стадии. Так, этапы данной работы могут быть следующие:

1. Стадия нейтрализации аммиака.
2. Выделение вещества из раствора упариванием и охлаждением раствора соли.
4. Отделение осадка.
5. Высушивание соли, взвешивание.
6. Определение потерь.

Ход работы принято записывать в виде четко структурированной схемы (табл. 2.10) Особенно обращается внимание на наблюдения и отклонения от стандартной методики.

Подготовка веществ и оборудования.

Изучите содержание прописи и приведите обоснование необходимости следующего оборудования и реактивов:

Реактивы: соляная кислота и раствор аммиака.

Посуда и оборудование: кристаллизатор с водой и льдом, стаканчик на 100 мл измерительный цилиндр, пипетки для реактивов, плитка электрическая с асбестовой сеткой, стеклянная палочка, универсальный индикатор (бумага), выпарительная чашка, прибор для вакуумного фильтрования, фильтровальная бумага, ножницы.

Заполните таблицу по технике безопасности (табл. 2.4).

Образец расчета синтеза

Пусть получено задание синтезировать 5 г хлорида аммония. Расчет провести по алгоритму (табл. 1.3).

1. Составить уравнение реакции: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$
2. **По заданию** необходимо получить: $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 5/53,5 = 0,093$ моль
3. Стехиометрические соотношения: $n(\text{HCl}) : n(\text{NH}_3) : n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1:1:1$
4. **По методике:** $n(\text{NH}_3) : n(\text{HCl}) = 0,11 : 0,1 = 1,1 : 1$, следовательно, аммиак в избытке.
5. Определяем **загрузку** HCl : $n(\text{HCl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,093$ (моль);
 $m(\text{HCl}) = 0,093 \cdot 36,5 = 3,4$ (г); $m(\text{p-ра HCl}) = 3,4/0,32 = 10,6$ (г)
 $V(\text{p-ра HCl}) = 10,6/1,163 = 9,1$ (мл).

Массовая доля кислоты определяется по справочнику на основании определения плотности концентрированного раствора соляной кислоты, имеющегося в лаборатории, в данном случае 1,163 г/мл.

6. Определяем загрузку раствора аммиака.

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= 1,1 \cdot n(\text{HCl}) = 1,1 \cdot 0,093 = 0,1 \text{ (моль)} \\ m(\text{NH}_3) &= 17 \cdot 0,1 = 1,7 \text{ (г)}; \quad m(\text{p-ра NH}_3) = 1,7/0,25 = 6,8 \text{ (г)}, \\ V(\text{p-ра NH}_3) &= 6,8/0,886 \approx 7,7 \text{ (мл)}. \end{aligned}$$

Массовая доля аммиака в растворе определяется по справочнику на основании определения плотности имеющегося в лаборатории раствора, в данном случае плотность раствора получилась 0,886 г/мл.

Данные расчета заносятся в табл. 2.9.

Примечание. Определение мольного соотношения по методике необходимо, чтобы понять, какое вещество берется в избытке. Прописи составлены на основе многократного получения данного вещества, с учетом потерь во время синтеза. Например, в данном синтезе аммиак улетучивается при проведении реакции, поэтому для более точного выхода продукта аммиака следует взять немного больше (по методике в 1,1 раза), чем по уравнению реакции.

Составление плана синтеза имеет цель рациональную организацию рабочего времени. Необходимо выявить основные стадии синтеза и их продолжительность. Планирование удобно совместить с оформлением хода работы и наблюдений за процессом, так как оно повторяет все стадии синтеза (табл. 2.10).

Таблица 2.9

Расчет синтеза хлорида аммония

Вещество	М	Моль по реакции	Расчет количеств реагентов					
			по методике			по заданию		
			Количества (г, л и др.)	Моль	Избыток	Моль	Содержание в-ва в растворе или смеси (массовая доля или концентрация)	Загрузка
1	2	3	4	5	6	7	8	9
NH_4Cl	53,5	1	—	0,1	—	—	—	—
NH_3	17	1	—	0,11	1,1 раза	—	Определить заранее	—
HCl	36,5	—	—	0,1		—	—	—

Во время сушки готового препарата рассчитывают *массовую долю выхода аммоний хлорида*. Для этого замеряют объем маточного раствора (раствор после отделения осадка аммоний хлорида). Пусть объем получился 3 мл. По справочнику коэффициент растворимости аммоний хлорида – 26 г на 100 г воды. $W = K_s / (K_s + 100)$; $W = 26 / (100 + 26) = 0,21$; по массовой доле находят в справочнике плотность, она равна 0,93. Масса раствора аммоний хлорида равна $0,93 \cdot 3 = 2,79$ (г).

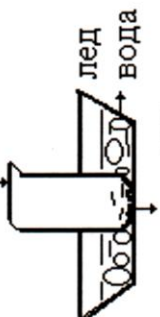
Масса аммоний хлорида, оставшегося в растворе равна $2,79 \cdot 0,21$ (по справочнику) = 0,58 (г).

Массовая доля выхода аммоний хлорида по полученному препарату рассчитывается по формуле:

$$W_{\text{вых.}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = m(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{крист.}} / 5.$$

Таблица 2.10

Образец составления отчета о работе

Этапы синтеза	Операции, особенности их проведения	Техника безопасности	Наблюдения, объяснения
1	2	3	4
Подготовка реактивов	Отмеривание растворов	Работать под тягой!	
Синтез вещества	<p>а) <i>нейтрализация</i></p> <p>раствор HCl</p>  <p>раствор NH_3</p> <p>Для уменьшения потерь интенсивно помешивать, охлаждать.</p> <p>б) <i>Проверка pH</i> полученного раствора. Пробу берем стеклянной палочкой, каплю наносим на универсальную индикаторную бумагу. Доводим pH до ≈ 8. Добавляем по каплям раствор NH_3. После 2–3-х капель берем пробу pH.</p>	Выделяется много белого дыма, так как хлорид аммония – кристаллическое вещество, система: Г–Г (Газ – твердое вещество)	Окраска индикатора красного цвета, следовательно, среда кислая. По шкале проверяем pH . Окраска светло-зеленого цвета

1	2	3	4
Выделение NH_4Cl из раствора	<p><i>Метод кристаллизации</i></p> <p><i>а) упаривание реакционной массы</i></p> <p>Нагреваем раствор на асбестовой сетке на электроплитке. Если появляются кристаллы на стенках выпарительной чашки, осторожно покачиваем ее, смывая кристаллы со стенок чашки.</p> <p><i>б) охлаждение</i></p> <p>Чашку охлаждаем сначала на воздухе, потом на ледяной бане</p>	Не наклоняться над выпарительной чашкой	<p>Появляются отдельные «звездочки», они объединяются в пленку на поверхности раствора. Уменьшается растворимость целевого продукта</p> <p>Масса загустевает, образуются белые кристаллы. Раствор над осадком – насыщенный</p>
Отделение осадка	<p>Проводим фильтрование на приборе для <i>фильтрования при пониженном давлении</i>. Переносим содержимое выпарительной чашки на фильтр. Осадок <i>отжимаем</i> стеклянной пробкой</p>	Проверить целостность посуды. Колбу Бунзена обернуть ветошью	<p>На воронке Бюхнера остается осадок.</p> <p>Водой не смываем, так как вещество хорошо растворимо в воде</p>

1	2	3	4
Сушка NH_4Cl	Сушим в сушильном шкафу. Влажность проверяем сухой стеклянной палочкой, кристаллы на ней не задерживаются		Порошок становится рыхлым. Необходимо следить за температурой, так как хлорид аммония разлагается
Определение выхода	а) Измерение объема фильтра		
	б) Взвешивание сухого препарата на тарной лодочке		

Примечание. Промывать следует ледяной дистиллированной водой, используя не более 1 мл.

Общая массовая доля выхода аммоний хлорида рассчитывается по формуле:

$$W_{\text{вых.}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = (m(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{крист}} + m(\text{NH}_4\text{Cl}), \text{ рассчитанного по } K_s) / 5$$

Вопросы по практической части для защиты работы

Приемы нагревания и перемешивания реакционных смесей.

Какие осложнения могут возникать при упаривании раствора соли аммония? Как их избегать?

Прибор для фильтрования при пониженном давлении. Последовательность операций.

Почему при промывании осадка NH_4Cl пользуются несколькими каплями (до 1 мл максимум – 2 мл при большей загрузке) ледяной воды?

Можно ли использовать для промывки растаявший лед из холодильника?

Нужно ли контролировать температурный режим при сушке полученной соли? Какими методами сушки можно заменить термическое высушивание?

2.5.5 ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ

Очистка хлорида натрия [4]

Реактивы: NaCl ; Na_2CO_3 , 10%-ный (по массе) раствор; NaOH , 10%-ный (по массе) раствор; HCl , 2 М раствор; BaCl_2 , 0,5 М раствор.

Хлорид натрия NaCl – белые кубические кристаллы. Растворим в воде, нерастворим в спирте, при кристаллизации из водных растворов при 10°C выпадает кристаллогидрат $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

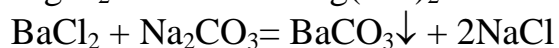
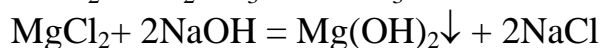
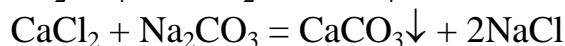
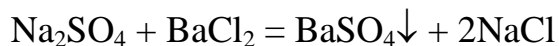
Хлорид натрия NaCl

Наименование показателей	Нормы, %		
	х.ч.	ч.д.а.	ч.
1. Массовая доля NaCl не менее	99,8	99,8	99,8
2. Нерастворимые в воде вещества	0,003	0,005	0,020
3. Сульфат-ион	0,001	0,002	0,010
4. Кальций	0,002	0,004	0,010
5. Магний	0,0005	0,0010	0,0050
6. Калий	0,005	0,010	0,020
7. Железо	0,0002	0,0005	0,0010

Примечание: х.ч. – химически чистый, ч.д.а. – чистый для анализа, ч. – чистый.

В хлориде натрия в небольших количествах содержатся металлы сероводородной группы, мышьяк и механические примеси.

Для очистки хлорида натрия используют метод осаждения примесей и фильтрования их. Ионы SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} соответствующими реактивами:



Выпавший осадок отфильтровывают.

Ход работы: 1-й способ. 25 г хлорида натрия растворяют в 100 мл воды. Раствор кипятят, дают отстояться и декантируют через складчатый фильтр, чтобы очистить от механических примесей. Прозрачный фильтрат подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции (по лакмусу), нагревают и добавляют 20 мл 0,5 М раствора BaCl_2 (или 1,25 г сухого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 10 мл воды) для осаждения SO_4^{2-} -ионов. Полученную смесь кипятят 20–30 мин, дают отстояться и фильтруют через плотный фильтр.

Для осаждения ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и остатков ионов Ba^{2+} к горячему фильтрату прибавляют 1 мл NaOH и 10 мл Na_2CO_3 . Смесь кипятят, дают отстояться, проверяют полноту осаждения ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют раствором соляной кислоты (по лакмусу) и упаривают до появления кристаллов. Кристаллы отсасывают, промывают небольшим объемом холодной воды и сушат при 70–80°C.

2-й способ. Получают насыщенный при комнатной температуре раствор NaCl в 100 мл воды (растворимость NaCl находят в справочнике). Раствор отфильтровывают. Фильтрат насыщают газообразным хлороводородом. Конец трубки, опущенный в раствор, должен быть расширен, чтобы трубка не забивалась кристаллами. Хлорид натрия плохо растворяется в образующейся соляной кислоте и выпадает в виде кристаллов. Кристаллы отсасывают, промывают небольшим объемом концентрированной соляной кислоты и высушивают до постоянной массы, при этом улетучивается HCl . Хлорид натрия хранят в склянке с притертой пробкой.

Примечание. Хлороводород можно заменить чистой соляной кислотой.

Испытание на чистоту.

Определение влажности. Навеску NaCl (около 5 г) помещают в тигель и прокаливают при 500–600°C до постоянной массы. Потеря в массе должна быть не более 0,01%.

Определение свободной соляной кислоты. 0,5 г NaCl растворяют в 5 мл воды, добавляют 1–2 капли раствора метилового красного. Раствор должен быть окрашен в оранжево-желтый цвет (промежуточная окраска индикатора). При этих условиях в испытуемой соли присутствует не более 0,002% HCl.

Определение сульфатов. Растворяют 0,5 г NaCl в 5 мл воды, добавляют 0,3 мл 2 М раствора HCl, 0,5 мл 10%-ного (по массе) раствора BaCl₂ и оставляют стоять 15 мин. Не должно появляться осадка или мути.

Определение ионов кальция, бария, магния. Растворяют 0,1 г NaCl в 10 мл воды, затем добавляют 0,4 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 4 капли 2 М раствора NaOH, кипятят 5–6 минут. При рассмотрении охлажденного раствора на черном фоне не должно наблюдаться ни осадка, ни опалесценции.

Перекристаллизация бензойной кислоты

Навеску 1,5 г бензойной кислоты перекристаллизовывают в соответствии с общими правилами из 50–60 мл воды.

Горячее фильтрование проводят следующим образом: в стаканчик или коническую колбу помещают 5–7 мл воды (рис. 2.14), закрывают отверстие

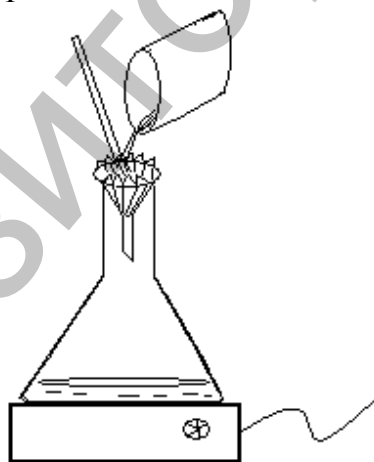


Рис. 2.14. Способ горячего фильтрования.

стакана или колбы химической воронкой со складчатым фильтром, помещают колбу на плитку с асбестовой стенкой и, дождавшись, когда вода в колбе закипит, фильтруют через складчатый фильтр кипящий раствор с очищаемым веществом. Так как воронка омывается парами кипящего растворителя, на ней не происходит кристаллизации вещества, т.е. она не «забивается». Далее поступают в соответствии с общими правилами. Фильтруют осадок через химическую воронку с «гвоздиком». Высушивают

вещество сначала на воздухе, затем в эксикаторе над сульфатом натрия. Определяют выход и температуру плавления вещества.

Расчеты с использованием насыщенных растворов

1. Какую массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 150 мл воды, чтобы получить насыщенный раствор при 60°C ? (Ответ. 93 г).

2. Какую массу медного купороса и воды надо взять для приготовления 100 мл насыщенного при 50°C раствора, если плотность насыщенного раствора сульфата меди (II) равна $1,45 \text{ г/см}^3$? (Ответ. 56,7 г; 88 мл).

3. Из 150 мл воды и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приготовили насыщенный раствор при 60°C . Какая масса дихромата калия выкристаллизуется при понижении температуры до 10°C ? Вычислить процент выхода дихромата калия, если после кристаллизации и высушивания получено 48,00 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. (Ответ. 81%).

4. Приготовлено 100 г 30%-ного (по массе) раствора Na_2SO_4 при 70°C . Какая масса $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выкристаллизуется при понижении температуры до 10°C ? (Ответ. 54 г).

5. При 60°C растворили 22,00 г безводной щавелевой кислоты в 50 мл воды. Какая масса $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выкристаллизуется при понижении температуры до 0°C ? Вычислить массовую долю выхода кристаллогидрата, если после кристаллизации и высушивания получено 21 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ответ. 74%).

6. В 150 мл воды при 60°C растворено 67,5 г безводной соли Na_2CO_3 . При кристаллизации температуру понизили до 0°C . Вычислить процент выхода, если после кристаллизации и высушивания получено 125,0 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. (Ответ. 81%).

7. Приготовлено 500 мл 18%-ного раствора сульфата меди ($\rho = 1,206 \text{ г/см}^3$). Какая масса кристаллов медного купороса выпадет в осадок, если концентрация раствора понизится до 4,00% ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$)? (Ответ. 137 г).

Контрольные задачи

8. Провели однократную перекристаллизацию смеси, состоящей из 10 г вещества (А) и 1 г вещества (В) из 100 г растворителя.

9. $K_s(90^\circ\text{C})(\text{A}) = K_s(90^\circ\text{C})(\text{B}) = 10 \text{ г/100 мл H}_2\text{O}$; $K_s(20^\circ\text{C})(\text{A}) = 1 \text{ г/100 мл H}_2\text{O}$; $K_s(20^\circ\text{C})(\text{B}) = 2 \text{ г/100 мл H}_2\text{O}$. Удалось ли получить чистое вещество (А)?

10. Какой объем растворителя требуется для перекристаллизации 15 г вещества из спирта, если $K_s(20^\circ\text{C}) = 3 \text{ г/100 мл этилового спирта}$; $K_s(75^\circ\text{C}) = 10 \text{ г/100 мл этилового спирта}$. Каковы потери вещества?

11. Из какого растворителя лучше перекристаллизировать вещество А массой 10 г, если по справочнику найдены следующие данные:

$K_S(75^\circ\text{C})(A) = 60\text{ г/100 мл этилового спирта};$

$K_S(70^\circ\text{C})(A) = 28\text{ г/100 мл бензола};$

$K_S(15^\circ\text{C})$ в обоих растворителях одинаков. Одинаковы ли потери вещества?

12. Какой объем растворителя следует взять для перекристаллизации 5 г вещества, если данные по растворимости в спирте следующие:

$K_S(80^\circ\text{C}) = 3,7\text{ г/100 мл растворителя}$. $K_S(20^\circ\text{C}) = 0,6\text{ г/100 мл растворителя}$. Рассчитайте примерные потери вещества при перекристаллизации.

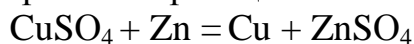
14. Определить объем ацетона, необходимого для перекристаллизации вещества массой 8 г, если известны коэффициенты растворимости: $K_S(20^\circ\text{C}) = 1,1\text{ г/100 мл}$; $K_S(50^\circ\text{C}) = 4,8\text{ г/100 мл}$. Каковы потери вещества при перекристаллизации. Предложите способ уменьшения потерь.

2.5.6 ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Получение меди из раствора сульфата меди действием цинка или других металлов [4]

Реактивы: CuSO_4 , насыщенный раствор; Zn (или Al, Fe); HCl – 10%-ный (по массе) раствор [или H_2SO_4 , 20%-ный (по массе) раствор]; этиловый спирт.

Ход работы. Переносят в фарфоровую чашку 20 мл насыщенного при комнатной температуре раствора CuSO_4 и помещают цинк в виде кусочков или цинковой пыли. Смесь нагревают на водяной бане до 80°C . Протекает реакция восстановления меди:



При этом раствор сульфата меди обесцвечивается. Раствор образовавшегося сульфата цинка сливают и отбирают непрореагировавшие кусочки цинка. Осадок меди и остаток цинка заливают нагретой соляной или серной кислотой. Когда цинк растворится, раствор сливают, а оставшуюся медь промывают сначала 5%-ным раствором соляной кислоты, а затем горячей водой декантацией до нейтральной реакции промывных вод (по лакмусу). Порошок меди отсасывают, промывают спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги. Медь хранят в плотно закрытой склянке.

Вопросы.

1. Приведите теоретическое обоснование восстановления меди цинком?
2. Почему обесцвечивается раствор?
3. Почему медь не сушат термическим методом?

2.5.7 ПРИМЕРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ

Получение оксида меди (II) [4]

Реактивы: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; NaOH ; раствор аммиака ($\rho = 0,91$ г/см); H_2SO_4 – 10%-ный (по массе) раствор; железо (стружки); цинк (гранулированный).

Оксид меди (II) – коричнево-черный порошок, при 1026°C распадается на Cu_2O и O_2 . Почти не растворим в воде, несколько растворим в аммиаке. Полученный CuO при низкой температуре растворяется в разбавленных кислотах. На воздухе CuO устойчив. Легко восстанавливается водородом до металлической меди. Применяется в производстве эмали и стекла.

Ход работы. 1-й способ. Растворяют 15 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 60 мл воды, раствор нагревают. 5 г NaOH растворяют в 90 мл воды, раствор фильтруют, нагревают до $80\text{--}90^\circ\text{C}$ и вливают горячий раствор сульфата меди (II). Смесь нагревают при 90°C в течение 10–15 минут. Выпавшему осадку дают отстояться, промывают водой декантацией до удаления SO_4^{2-} –иона (проба $\text{BaCl}_2 + \text{HCl}$), затем к осадку приливают 6 мл раствора аммиака и дают стоять 1–1,5 ч. Жидкость декантируют, осадок промывают 5–6 раз горячей водой. Проверяют отсутствие SO_4^{2-} –иона. Промытый оксид меди (II) отсасывают, высушивают при $200\text{--}300^\circ\text{C}$, измельчают и взвешивают. Рассчитывают процент выхода по отношению к теоретическому.

2-й способ. Получение оксида меди (II) основано на выделении свободной меди и ее окислении. 20 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды. К раствору прибавляют 2 мл H_2SO_4 , 5 г железа и 7,5 г цинка.

Смесь время от времени перемешивают. Железо и цинк восстанавливают ион меди (II) из сульфата меди. Медь выделяется в виде порошка. Раствор светлеет вследствие образования ZnSO_4 и FeSO_4 . Осадок меди несколько раз промывают декантацией 10%-ным раствором серной кислоты (Fe и Zn растворяются в кислоте), отсасывают и промывают горячей дистиллированной водой (отмывают от SO_4^{2-} –иона). Влажный осадок меди помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при $700\text{--}800^\circ\text{C}$, изредка перемешивают. Прокаливание можно провес-

ти в металлической ложке для прокаливания в пламени спиртовки. Медь окисляется до CuO – порошок черного цвета, его охлаждают, переносят в ступку, растирают и вновь прокаливают при той же температуре в течение часа.

Рассчитывают процент выхода CuO по отношению к теоретическому.

Вопросы.

1. На каких химических реакциях основаны способы получения CuO в прописи?

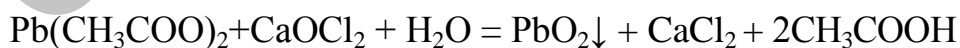
2. Перечислите лабораторные операции, необходимые в данной методике.

Получение оксида свинца (IV)

Реактивы: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ или хлорная известь – CaOCl_2 ; HNO_3 (15–20%-ный по массе) раствор.

Оксид свинца (IV) PbO_2 – темно-коричневый аморфный порошок (может быть и кристаллическим). PbO_2 почти нерастворим в воде и разбавленных кислотах. Растворим в щавелевой кислоте, которая восстанавливает Pb^{4+} до Pb^{2+} . При нагревании выше 290°C PbO_2 разлагается с образованием кислорода, а при 420°C образуется (ортоплюмбат свинца (II) Pb_2PbO_4) сурик Pb_3O_4 . Оксид свинца (IV) обладает окислительными свойствами. Применяется как окислитель в аккумуляторах.

Ход работы. Помещают в ступку 25 г хлорной извести, смачивают водой, тщательно растирают пестиком и переносят в стакан, добавляя 75 мл воды. Суспензию хлорной извести перемешивают, дают отстояться, затем фильтруют через плотный фильтр. Прозрачный раствор хлорной извести выливают в фарфоровую чашку. 10,5–11 г ацетата свинца (II) растворяют в 20 мл воды; если раствор мутный, то его фильтруют. Фильтрат нагревают до 50°C и тонкой струей при помешивании приливают к раствору хлорной извести. Выпадает желтый осадок, который быстро буреет:



Смесь кипятят 20–30 минут и проверяют полноту окисления иона свинца – проба K_2CrO_4 (при неполном окислении Pb^{2+} добавляют еще хлорной извести и опять нагревают 20–30 мин).

Осадок PbO_2 промывают декантацией сначала горячей водой, хорошо перемешивая при этом (отмывают от ионов Cl^-), затем разбавленным раствором азотной кислоты и вновь водой до удаления NO_3^- -ионов (проба дифениламино). Осадок PbO_2 от-

стаивают и высушивают при 100–120°C. Рассчитывают массовую долю выхода продукта реакции.

Вопросы.

1. Докажите правильность коэффициентов ионно-электронным балансом.

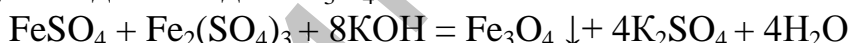
2. Составьте уравнение реакции проверки полноты окисления свинца (II).

Получение оксида железа (II) и (III) (магнетит) [4]

Реактивы: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; KOH (5%-ный по массе раствор, или раствор аммиака).

Оксид железа (II) и (III) Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) – безводный черный порошок, во влажном воздухе окисляется до оксида железа (III) бурого цвета. При действии небольшого количества кислоты образуются осадок Fe_2O_3 и раствор соли железа (II). При продолжительном действии большого количества кислоты получают соли железа (II) и (III). На воздухе Fe_3O_4 устойчив, притягивается магнитом.

Ход работы. Оксид железа (II) и (III) получают из водных растворов солей железа (II) и (III). Смешивают 10 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с соответствующей массой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Смесь растворяют в 200 мл воды и вливают в 400 мл кипящего 5%-ного раствора KOH, выпадает осадок Fe_3O_4 :



Осадок быстро промывают горячей водой декантацией (отмывают от SO_4^{2-} -иона), отсасывают, отжимают и сушат в эксикаторе над CaCl_2 или концентрированным раствором H_2SO_4 . Оксид железа (II) и (III) можно получить при восстановлении оксида железа (III) водородом.

Вопросы.

1. Почему полученное вещество сушится над хлоридом кальция или концентрированным раствором серной кислоты?

2.5.8 ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ

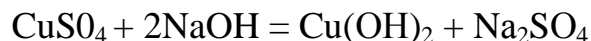
Получение гидроксида меди (II) [4]

Реактивы: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; глицерин; NaOH, 0,5 М раствор.

Гидроксид меди (II) – вещество ярко голубого цвета, при 70–90°C темнеет и разлагается с образованием оксида меди (II). Гидроксид меди (II) – слабое основание, малорастворимое в воде. Применяют в производстве искусственного шелка. Используется в биохимическом анализе.

Ход работы. Растворяют 15 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл воды. Раствор фильтруют, к фильтрату прибавляют 0,4 мл глицерина (глицерин препятствует обезвоживанию $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Гидроксид меди (II) осаждают 0,5 М раствором щелочи. Раствор NaOH прибавляют до тех пор, пока осадок не станет ярко-голубым (осадок вначале может быть серо-зеленым в результате образования основных солей меди).

Объем раствора щелочи рассчитывают, исходя из уравнения реакции



Осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ дают осесть, быстро декантируют и промывают его холодной водой, содержащей глицерин (100:1), до отрицательной реакции на SO_4^{2-} -ион. Затем осадок отсасывают, промывают на фильтре, дают жидкости стечь и переносят в фарфоровую чашку. Пастообразный осадок растирают с небольшим количеством глицерина и переносят для хранения в склянку с притертой пробкой.

Вопросы.

1. Выделите этапы синтеза.
2. Проведите расчет синтеза.

2.5.9 ПРИМЕРЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОБМЕННЫХ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Синтез сульфата меди, пентагидрата, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Вопросы для теоретического обоснования синтеза.

1. Электронная структура атома меди; степени окисления, валентность, координационные числа.
2. Соли меди (I) и меди (II): их физические свойства, термическая устойчивость, кристаллогидраты.
3. Электрохимические потенциалы систем, содержащих медь. Взаимодействие меди с кислотами.
4. Очистка солей меди: методы очистки, решение практических задач типа: «Можно ли очистить нитрат меди кристаллизацией из воды? Высаливанием? Методом химического осаждения?»

Синтез сульфата меди (II) пентагидрата основан на реакции металлической меди с концентрированной серной кислотой при нагревании:



Подберите коэффициенты в уравнении реакции. Найдите по справочнику значения стандартных потенциалов окислителя и

восстановителя этой реакции. Какова ЭДС реакции в стандартных условиях? Какие факторы способствуют ее протеканию в реальных условиях?

Рекомендации к проведению синтеза

- Расчет количества реагентов следует проводить с учетом данного задания, известной концентрации H_2SO_4 и чистоты медной проволоки (обычно она содержит 10–15% примесей).
- Кусочки меди следует измельчить ножницами.
- Реакцию целесообразно проводить при помешивании смеси стеклянной лопаткой, которую не следует вынимать из чашки в ходе синтеза.
- Серная кислота берется в двойном избытке!

Методика синтеза

К измельченным кусочкам меди, помещенным в фарфоровую чашку, добавляют половину рассчитанного количества концентрированной H_2SO_4 и нагревают реакционную массу на асбестовой сетке, периодически ее помешивая. Когда интенсивное выделение SO_2 закончится, добавляют вторую часть концентрированной H_2SO_4 и продолжают нагрев до полного исчезновения кусочков проволоки. *Осторожно! Не перегревайте реакционную смесь.* (Если времени недостаточно, можно проводить реакцию не до конца. В этом случае следует использовать серную кислоту в меньшем количестве. Остатки медной проволоки промыть и взвесить. Расчет вести на медь, которая израсходовалась).

К темной густой смеси, предварительно охлажденной до 30–40°, добавляют 3–5 мл воды, а затем 6–7 капель концентрированной азотной кислоты. Она доокисляет соль меди (I), которая образуется наряду с солью меди (II). Процесс доокисления следует вести при нагревании примерно в течение 7–10 мин.

Примечание! На стадии доокисления следует подготовить 50 мл горячей воды для дальнейшей работы.

Затем к полученной смеси добавляют горячую воду в таком объеме, чтобы образовался прозрачный раствор (обычно 30–35 мл воды). Не следует сильно увеличивать объем раствора, так как это потребует большого расхода времени на упаривание.

Горячий раствор фильтруют на воронке Шотта в вакууме водоструйного насоса и выпаривают в фарфоровой чашке на плитке с сеткой до начала кристаллизации. Смесь охлаждают, кристаллы отфильтровывают, промывают 2 мл холодной воды и высушивают при 50–60°C.

Определяют выход пентагидрата сульфата меди по отношению к заданному количеству.

Примечание! На этапе окисления меди, не переставая следить за ходом реакции, целесообразно получить $\text{Cu}(\text{OH})_2$ для дальнейшей работы. (Смотри ниже «Очистка сульфата меди».) Для этого к раствору полученного у преподавателя чистого медного купороса добавляют 2 М раствора щелочи до выпадения голубого желеобразного осадка. Осадок отфильтровывают на химической воронке, промывают водой и используют для очистки без высушивания.

Очистка сульфата меди пентагидрата

Полученный препарат медного купороса загрязнен примесями солей металлов, содержащихся в используемой проволоке. Для очистки вторую половину препарата растворяют в минимальном количестве теплой (40°) воды, прибавляют 3–4 лопатки свежесосажденного гидроксида меди и нагревают до кипения. При этом выпадают в осадок гидроксиды железа и других металлов. К отделенному от осадка раствору, добавляют по каплям 1 М H_2SO_4 до кислой реакции по индикатору и выпаривают до начала кристаллизации из горячего раствора.

Второй способ очистки основан на осаждении кристаллогидрата из его насыщенного раствора равным объемом спирта. Сульфаты других металлов, присутствующие в небольших количествах, не осаждаются в данном случае спиртом, так как раствор относительно этих солей ненасыщен.

Вопросы.

1. С какой целью рекомендуется использовать двойной объем серной кислоты?
2. Почему фильтрование на одном из этапов синтеза проводится на воронке Шота?
3. Почему полученное вещество сушат при невысокой температуре?
4. Обоснуйте целесообразность очистки химическим осаждением. Почему выпадают в осадок гидроксиды железа?

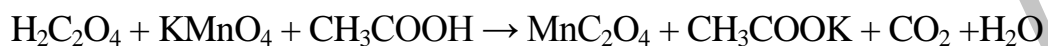
Синтез оксалата марганца дигидрата, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Вопросы для теоретического обоснования синтеза.

1. Марганец, его электронная структура, степени окисления. Соединения марганца в степенях окисления +2, +4, +6, +7.
2. Электрохимические потенциалы систем на основе марганца. Влияние условий на значения реальных потенциалов систем на основе марганца (анализ по формуле Нернста).
3. Составление уравнений ОВ-реакций ионно-электронным методом и по справочным данным.

4. Устойчивость солей $Mn(II)$. Термическое разложение нитрата, карбоната, оксалата. Гидролиз солей $Mn(II)$, их отношение к кислороду воздуха.

Синтез оксалата марганца (II) основан на восстановлении перманганата калия щавелевой кислотой



Подберите коэффициенты в уравнении ионно-электронным методом не забывая о том, что плохо растворимые вещества нельзя записывать в виде ионов.

Рекомендации по проведению синтеза.

– Используемая щавелевая кислота является дигидратом $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Учтите это в расчетах.

– Для расчета загрузки реагентов в соответствии с заданием предварительно переведите указанные в методике массы в количества веществ (моль) для определения мольных отношений. Какой из реагентов берется в избытке?

– Не рекомендуется использовать избыток уксусной кислоты. Если в ходе синтеза появляется бурая окраска реакционной смеси, следует добавить 4–5 капель разбавленной уксусной кислоты.

– Температурный контроль следует вести в течение всего процесса восстановления. Термометр из реакционной смеси не следует вынимать до окончания реакции.

Методика синтеза

В коническую колбу вносят 2,52 г щавелевой кислоты, 20 мл воды и рассчитанное количество уксусной кислоты, ($C = 2$ моль/л). Обычно уксусная кислота берется в объеме нескольких капель: каждая капля соответствует 0,03 мл. Колбу нагревают на водяной бане, нагретой до 65–70°C.

В небольшом стаканчике готовят раствор 1,1 г перманганата калия в 12–15 мл воды при нагревании на водяной бане. Добавляют небольшими порциями полученный раствор к горячему раствору щавелевой кислоты. Реакционную смесь все время энергично перемешивают вращением колбы, не позволяя температуре опускаться ниже 60°C.

Целесообразно добавление перманганата калия вести пипеткой (с грушей), по 10–15 капель. Каждую последующую порцию добавляют после исчезновения окраски реакционной смеси.

Реакция считается законченной, когда после добавления очередной порции перманганата калия, образуется устойчивая, не

исчезающая в течение нескольких минут, розовая окраска. Осадку дают отстояться, закрыв колбу пробкой или плотным тампоном ваты. Затем жидкость декантируют, добавляют 10–15 мл воды, взбалтывают и повторяют декантацию. Операцию промывания методом декантации повторяют 2–3 раза.

Белый осадок соли $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают на «гвоздике», отжимают и высушивают в шкафу при 80–90°C. Определяют выход соли.

Получение пирофорного марганца.

Слово «пирофорный» означает «способный загораться» («пирос» – огонь, «форос» – рождать).

Примерно половину полученного и высушенного оксалата марганца помещают в сухую пробирку и нагревают в пламени спиртовки до потемнения соли. При этом не следует перемешивать содержимое пробирки, чтобы предотвратить доступ воздуха к образующемуся марганцу. Темно-бурый порошок высыпают на лист асбеста. Что наблюдается? Объясните наблюдения. Напишите уравнения реакций разложения оксалата марганца и окисления марганца на воздухе, сопровождающегося возгоранием.

Синтез сульфата железа (III) нонагидрата, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Вопросы для теоретического обоснования синтеза.

1. Электронная структура атома железа, возможные степени окисления и координационные числа. Восстановительные свойства железа.

2. Взаимодействие железа с серной и азотной кислотами различной концентрации.

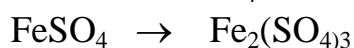
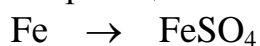
3. Свойства солей Fe(II) и Fe(III) : окислительно-восстановительные свойства, отношение к гидролизу. Как подавить гидролиз соли железа (III) при упаривании его раствора?

4. Какой из известных Вам методов химической очистки рационально использовать для отделения примесей от сульфата железа (III).

Рекомендации по проведению синтеза

Исходные вещества: Fe – стружки (w% (Fe) = 85%); серная кислота (w% = 20%) – приготовить заранее в количестве, вдвое превышающим рассчитанное; азотная кислота, концентрированная, (определить концентрацию).

При расчете количества реагентов следует проводить вычисления отдельно для каждой стадии процесса. Составьте уравнения реакций по схемам.



Методика синтеза

Металлическое железо растворяют в полуторном избытке серной кислоты ($w = 20\%$) при нагревании компонентов в химическом стаканчике на электрической плитке. Растворение ведут до окончания энергичного выделения водорода. Если наблюдается упаривание раствора, в ходе реакции добавляют 1–2 мл H_2SO_4 ($w = 20\%$).

Обычно операция растворения занимает около часа. Рекомендуется поставить синтез до начала занятий.

Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, проверяют реакцию среды ($pH = 2-3$), в случае необходимости подкисляют. Упаривают раствор с таким расчетом, чтобы массовая доля в растворе составляла примерно 40–50%. Реально – до половины объема.

К горячему раствору добавляют (*осторожно!*) азотную кислоту, выполняющую роль окислителя (количество HNO_3 рассчитывают по уравнению для схемы: $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$).

Температура реакционной массы должна поддерживаться около $95-100^\circ C$. Через 10–15 мин. после добавления окислителя проводят пробу на ионы $Fe(II)$ с помощью красной кровяной соли, гексацианоферрата (III) калия.

Проведение пробы. Качественную реакцию на присутствие ионов железа (II) проводят капельным методом. Для этого на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю реакционной смеси и рядом – каплю раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. В месте соприкосновения капель при отсутствии ионов $Fe(II)$ не должно появляться синего окрашивания.

Если реакция не дошла до конца, добавляют 1–2 мл концентрированной азотной кислоты к горячему раствору и повторяют пробу через несколько минут. Раствор фильтруют (если он мутный), добавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 (осторожно) и упаривают до образования тягучей массы (ее температура должна быть $120^\circ C$). Массу охлаждают до $50^\circ C$, кристаллы отфильтровывают, сушат при $50-60^\circ C$.

Полученный препарат обычно достаточно чистый. В случае необходимости его очищают химическим методом.

Вопросы по практическим методам.

- 1 С какой целью берется избыток серной кислоты?
2. Обоснуйте прибавление концентрированной серной кислоты на стадии выделения вещества из раствора.
3. Почему сушка проводится при $50-60^\circ C$?

Синтез иодида калия, KI

Иодид калия – прозрачные или матовые кубические кристаллы, хорошо растворимые в воде $K_S = 56\text{г}$ (при 20°C) с поглощением тепла. Водный раствор на свету постепенно желтеет, вследствие выделения свободного иода. Соль растворима в этаноле, ацетоне и несколько хуже в пиридине.

Вопросы для теоретического обоснования синтеза.

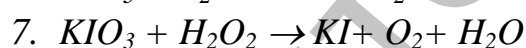
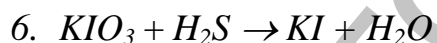
1. Иод, его электронная структура, степени окисления, физические и химические свойства.

2. Электрохимические потенциалы систем на основе иода: окисленные и восстановленные формы иода. Диспропорционирование иода в щелочной среде.

3. Составление уравнений ОВ-реакций с участием иода ионно-электронным методом и по справочным данным. Решение задач типа: «Какая реакция пойдет при смешивании иода с солью кобальта (III) в условиях, близких к стандартным?».

4. Взаимодействие иода с металлами. Практические методы иодирования.

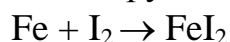
5. Иодид калия часто получают, растворяя иод в щелочи и затем восстанавливая иодат восстановителем по одному из способов:



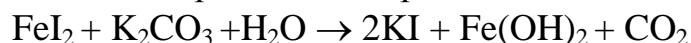
8. Подберите коэффициенты этих уравнений. По справочным данным оцените ЭДС этих реакций. Доходят ли они до конца?

Рекомендации по проведению синтеза

Синтез иодида калия в данном методе основан на «косвенном» иодировании. Сначала иодируют железо:



Затем иодид железа разлагают карбонатом калия:



Чтобы освободиться от соединений железа их переводят в гидроксид железа (III). Как это достигается? Почему такой подход дает наилучшие результаты? Составьте уравнения реакций: $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$.

Расчет загрузки следует вести по суммарному уравнению (стадии 1+2).

Массовая доля железа в чугуновых стружках 80–90%.

Качественную реакцию на присутствие ионов железа (II) проводят капельным методом. Для этого на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю реакционной смеси и рядом – ка-

плю раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. В месте соприкосновения капель при отсутствии ионов $Fe(II)$ не должно появляться синего окрашивания.

На стадии превращения $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$ рекомендуется поставить на плитку стаканчик с 10 мл дистиллированной воды для промывания осадка.

Методика синтеза

В коническую колбу объемом 250 мл помещают 3,5 г чугунных стружек, 35 мл воды и порциями при перемешивании (от руки) добавляют 8,5 г растертого в порошок иода. *Внимание!* В колбе не должны появляться фиолетовые пары иода. В противном случае колбу охлаждают в кристаллизаторе с холодной водой. Реакция идет с разогреванием, но для завершения процесса смесь необходимо подогреть на асбестовой сетке.

Когда жидкость в колбе приобретет зеленовато-желтый цвет, ее сливают с избытка железа в фарфоровую чашку, обмывают колбу двумя порциями по 3 мл воды и переносят промывные воды в ту же чашку. Содержимое чашки нагревают до кипения и вливают в нее раствор карбоната калия (5 г в 20 мл воды). Загустевшую смесь продолжают нагревать на сетке до тех пор, пока проба на ион $Fe(II)$ не станет отрицательной. Реакция среды должна быть щелочной (*проба!*).

Смесь фильтруют через воронку Бюхнера, промывают осадок гидроксида железа (III) двумя-тремя порциями горячей воды по 3 мл и фильтрат упаривают до появления кристаллической пленки. Осадок отфильтровывают на «гвоздике», промывают 5–7 каплями ледяной воды, тщательно отжимают и высушивают между листами бумаги, а затем на воздухе. Определяют выход чистого иодида калия.

Фильтрат повторно упаривают в маленькой фарфоровой чашке, получая более загрязненный препарат (его сдают отдельно от первой порции).

Объем фильтрата после отделения осадка замеряют для расчета потерь вещества в растворе. Определяют общий выход соли.

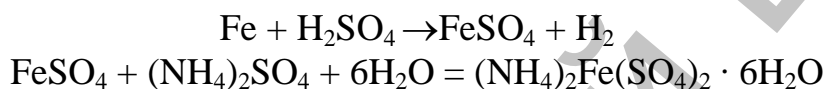
Загрязненную порцию иодида калия кристаллизуют из этанола. Предложите методику перекристаллизации, учитывая, что K_S в спирте = 14 г (при 20°C), а при 70°C растворимость KI увеличивается в 4 раза.

2.5.10 ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВ. РАБОТА В АТМОСФЕРЕ ГАЗОВ

Цель: научиться получать, собирать и хранить газы (на примере хлора и углекислого газа), работать в атмосфере газов.

Синтез соли Мора, гексагидрата сульфата аммония – железа (II), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Соль Мора – прозрачные синевато-зеленые кристаллы моноклинной системы. В отличие от простых солей железа (II), соль устойчива при хранении в сухом виде. При 100°C теряет кристаллизационную воду. Синтез осуществляется в две стадии:



Вопросы для теоретического обоснования синтеза.

1. Характеристика железа и его соединений.
2. Электрохимический потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, окислительно-восстановительные реакции с участием этой системы.
3. Двойные соли, их растворимость, сравнение с комплексными соединениями.
4. Работа в атмосфере инертных газов. Очистка газов.

Рекомендации по проведению синтеза

Расчет загрузки. Получив у преподавателя задание на синтез определенного количества соли Мора, рассчитывают навеску железных опилок и количество 20% серной кислоты. Раствор кислоты готовят с запасом из концентрированной H_2SO_4 , измеряют ее плотность, уточнив по справочнику концентрацию кислоты, определяют объем ее раствора, требуемый для синтеза. Навеску железа берут из расчета:

- железные стружки содержат 70% чистого железа;
- железо должно быть взято 10% в избытке по отношению к серной кислоте, т.к. его избыток препятствует окислению соли железа (II) в соль железа (III) в водном растворе под действием кислорода воздуха;
- навеску сульфата аммония берут в количестве, рассчитанном по уравнению реакции.

Методика синтеза

I стадия: в стакане на 100 мл растворяют измельченные железные опилки в 20% H_2SO_4 , подогревая реакционную массу на

водяной бане до температуры не выше 60°C. Когда выделение водорода практически прекратится, реакционную массу фильтруют через химическую воронку в колбу Вюрца, и подкисляют 20% H_2SO_4 до кислой реакции по конго красному. Реакционную смесь упаривают наполовину, пропуская через раствор слабый ток углекислого газа, свободного от кислорода. Нагревание колбы Вюрца проводят на водяной бане или на асбестовой сетке.

II стадия: упаренный наполовину горячий раствор сульфата железа (II) приливают к горячему насыщенному раствору сульфата аммония. Температура растворов поддерживается около 70°C. К смеси добавляют 1–2 мл 20% H_2SO_4 . Полученную смесь выливают в фарфоровую чашку, накрывают листом фильтровальной бумаги и оставляют на 2–3 дня для медленной кристаллизации. Полезно после охлаждения внести в раствор «затравку».

После кристаллизации жидкость сливают, измеряя ее объем, кристаллы промывают двумя порциями спирта по 3–4 мл и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Примечание: для получения вещества, свободного от примесей Cu^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} и т.д., подкисленный раствор можно насытить сероводородом и, плотно закрыв колбу, оставить на 2–3 дня, после чего отфильтровать выпавшие осадки сульфатов, а фильтрат упарить, как описано выше.

Определяют выход соли по отношению к теоретическому (заданному) количеству.

Проводят качественные реакции для установления состава соли Мора.

Вопросы по практической части работы

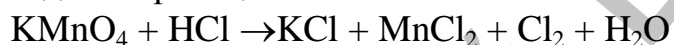
- 1. Почему для синтеза сульфата железа (II) следует брать избыток железа?*
- 2. Какова роль CO_2 , применяемого при упаривании раствора сульфата железа (II)?*
- 3. Почему применяемый в работе диоксид углерода следует очистить от примеси кислорода?*
- 4. Почему упаривание раствора сульфата железа (II) нужно проводить в кислом растворе? Как можно ускорить упаривание смеси?*
- 5. Как определить объем воды, необходимой для растворения навески $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.*
- 6. Учитывая данные по растворимости соли Мора, объясните условия ее кристаллизации, используемые в синтезе.*

Синтез хлората калия, $KClO_3$ (бертолетовой соли, хлорноватокислого калия)

В основе данного синтеза лежит окислительно-восстановительный процесс типа диспропорционирования. При взаимодействии свободного хлора с горячим раствором щелочи или поташа идет одновременное восстановление хлора до ионов Cl^- и окисления его до хлорат-ионов ClO_3^- .



В свою очередь, свободный хлор получают окислением хлороводородной кислоты сильным окислителем: перманганатом калия или диоксидом марганца:



Составьте схемы ионно-электронного баланса и расставьте коэффициенты в приведенных уравнениях реакций.

Методика синтеза

Получение хлора. В колбу Вюрца (рис. 2.15) насыпают небольшое количество перманганата калия и такое количество воды, чтобы слой соли был слегка покрыт водой. Эта мера предосторожности применяется потому, что в первый момент взаимодействие $KMnO_4$ с HCl может пойти бурно, возможно даже вскипание смеси.

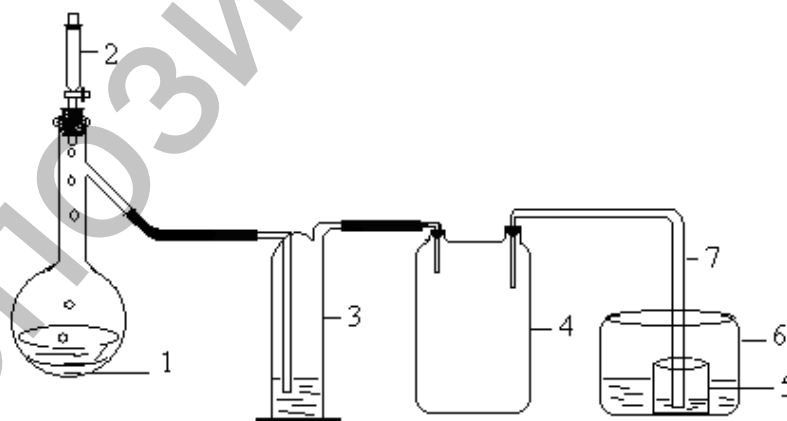


Рис. 2.15. Прибор для получения хлора:

1 – колба с перманганатом калия, 2 – капельная воронка с соляной кислотой, 3 – промывная склянка с водой, 4 – предохранительная склянка, 5 – стакан-реактор, 6 – стакан-водяная баня, 7 – газоотводная трубка.

В капельную воронку помещают концентрированный раствор HCl и по каплям добавляют ее в колбу Вюрца. Выделяющийся хлор пропускают вначале через воду, поглощающую HCl

и другие примеси. Высушивание газа в данном случае обязательно, т.к. реакционная смесь является водным раствором. Затем газ поступает в предохранительную пустую склянку, используемую на случай переброса реакционной массы. Последний возможен, если ток газа ослабеет, т.к. возникнет пониженное давление. Чтобы этого не случилось, при уменьшении скорости пробулькивания пузырьков газа следует подогреть колбу Вюрца на горелке через асбестовую сетку. После предохранительной склянки хлор поступает в поглотительную смесь, в качестве таковой можно использовать воду или слабый раствор щелочи.

Когда вся система будет заполнена хлором, что заметно по цвету сосудов на белом фоне, газоотводную трубку опускают в реакционную смесь.

Методика синтеза

В химический стакан емкостью 30 мл наливают 10 мл насыщенного (50%) раствора KOH, нагретого предварительно почти до кипения. Этот стаканчик помещают в другой стакан (рис. 2.15), с водой, которая должна слабо кипеть (на электроплитке). Ток хлора пропускают в течение 7–10 минут. Необходимо следить за тем, чтобы *трубка не забивалась* выпадающими кристаллами. Если это произойдет, то тонкой стеклянной палочкой следует очистить просвет трубки от кристаллов.

Конец реакции можно определить по индикаторной бумаге: реакция среды должна быть нейтральной или слабощелочной. По окончании процесса вынимают, газоотводную трубку из реакционной смеси, обмывая ее несколькими каплями воды из пипетки, прекращают получение хлора и опускают трубку в поглотительную склянку, следя за тем, чтобы *не было переброса жидкости* (для этого трубку время от времени вынимают из жидкости).

Реакционную массу охлаждают на ледяной бане, отфильтровывают в вакууме, промывают 2 раза небольшими порциями ледяной воды (по 2 мл) и высушивают сначала между листами фильтровальной бумаги, затем на воздухе, взвешивают и определяют выход в процентах к теоретическому. Расчет теоретического выхода ведут по щелочи, предварительно высчитав ее содержание в 10 мл 50% раствора (с учетом плотности).

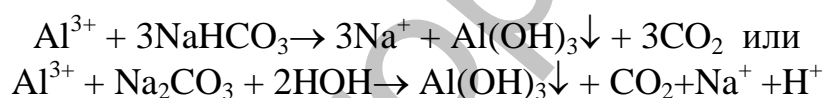
Исследуйте окислительные свойства полученного препарата. Для этого к нескольким кристалликам хлората калия нужно прибавить 1–2 капли концентрированной H_2SO_4 . Что наблюдается? Повторить опыт с концентрированной HCl (пипетку предварительно вымыть от серной кислоты).

Полученный хлорат калия можно очистить перекристаллизацией из воды. Для этого растворяют 10 г препарата в 30 мл кипящей воды, раствор фильтруют через нагретый фильтр и охлаждают.

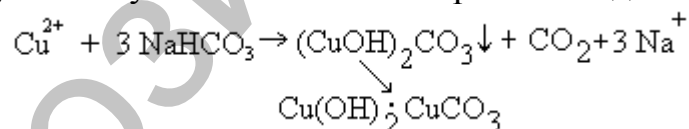
Кристаллы отфильтровывают, промывают и сушат при температуре не выше 40°C.

Синтез карбонатов металлов

Карбонаты тяжелых металлов находят широкое применение в неорганическом синтезе в качестве промежуточных продуктов для получения оксидов металлов, оксидов, солей слабых кислот, комплексных соединений. Особенностью карбонатов является легкость их гидролиза, степень которого зависит от характера катиона; чем слабее и менее растворимо отвечающее катиону основание, тем выше степень гидролиза. В случае карбонатов тяжелых металлов гидролиз является причиной загрязнения их основными солями, например $(\text{MeOH})_2\text{CO}_3$. Карбонаты ряда металлов, например, Al (III), Fe (III), невозможно получить в водной среде, т.к. их гидролиз протекает до конца вследствие очень малой растворимости соответствующих оснований.



Для ряда металлов попытки получения их карбонатов обменной реакцией с карбонатами щелочных металлов приводят к образованию осадков основных солей: (гидролиз необратим), в данном случае получается основной карбонат меди:



Если гидролиз карбонатов обратим, для его подавления используется ряд приемов:

- насыщение реакционной смеси диоксидом углерода;
- промывание осадка карбонатов водным раствором диоксида углерода;
- высушивание карбонатов в атмосфере углекислого газа;
- промывание осадков карбонатов спиртом.

Вопросы для теоретического обоснования синтеза.

1. Свойства карбонатов: растворимость в воде, отношение к гидролизу.
2. Термическая устойчивость, отношение к кислотам.
3. Почему в водных растворах, насыщенных CO_2 , подавля-

ется гидролиз карбонатов? Объясните, рассмотрев равновесие гидролиза MeCO_3 (по первому этапу).

4. Можно ли получить карбонат олова (II) обменом $\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow ?$ Какие справочные данные помогут ответить на этот вопрос?

5. Как изменяется термическая устойчивость карбонатов в зависимости от природы катионов?

6. Методы получения и очистки углекислого газа, его растворимость в воде. Свойства угольной кислоты, константы диссоциации.

Синтез карбоната марганца (II), MnCO_3

MnCO_3 – белый пушистый порошок, плохо растворим в воде, $\text{PP} = 1,8 \cdot 10^{-11}$. Сухой препарат устойчив на воздухе, влажный – легко окисляется и темнеет вследствие образования Mn_2O_3 . При кипячении с водой гидролизуется полностью.

Уравнение реакции:



Методика синтеза

Для получения карбоната не следует использовать сульфат марганца (II), т.к. при этом образуется основной карбонат $\text{MnCO}_3 \cdot 6\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Готовят раствор соли марганца (II) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с массовой долей $w=0,1$. Количество соли рассчитывают по заданию на получение определенного количества конечного вещества. Если раствор соли получился мутный, его фильтруют. В ходе приготовления исходных растворов целесообразно подготовить 100 мл воды, насыщенной диоксидом углерода.

Нагретый до 40°C раствор соли марганца (II) вливают тонкой струйкой в 10% раствор гидрокарбоната натрия, взятого в эквивалентном количестве.

Реакцию проводят в склянке Дрекселя. Смесь перемешивают, насыщают углекислым газом из аппарата Киппа в течение 5 минут и плотно закрывают колбу пробкой. После отстаивания осадка жидкость декантируют и осадок заливают водой, насыщенной углекислым газом.

Колбу снова закрывают пробкой, тщательно перемешивают, дают отстояться и повторно декантируют. Затем снова заливают холодной водой, насыщенной CO_2 и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. Промывают 5–7 мл этилового спирта. Сушат в

токе CO_2 при 70–80°C, помещая вещество в лодочке в газоотводную трубку, закрепленную над небольшой плиткой (рис. 1.14).

Определяют выход соли. Полученный препарат следует испытать на наличие примесей соединений марганца в более высоких степенях окисления.

Для этого примерно 0,2–0,3 г соли суспензируют в воде, добавляют 0,1 г KI, 4–5 капель 1% раствора крахмала и 5 мл раствора HCl. В каком случае можно говорить об отсутствии примесей?

2.5.11 ПЕРЕГОНКА КАК МЕТОД ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

В лаборатории представлены следующие виды перегонки:

- простая перегонка при обычном давлении: дается в виде нескольких вариантов: отгонка индивидуального вещества от нелетучих примесей, фракционная перегонка смесей двух летучих веществ; фракционная перегонка смесей, образующих азеотроп;
- простая перегонка при пониженном давлении (в вакууме);
- перегонка с водяным паром;
- ректификация.

Занятие организуется по принципу коллективного обучения, при котором каждый студент выступает и в роли обучающего и в качестве обучаемого. Сначала преподаватель проводит краткий опрос о применяемом оборудовании и технике безопасности при проведении перегонки. Затем каждый студент (или по двое) выполняет индивидуальные задания по какому-то одному виду перегонки, детально разбираясь во всех его особенностях и принципах организации. Когда перегонка войдет в стационарную фазу, студенты-хозяева приглашают (поочередно) к своему действующему прибору всех присутствующих в лаборатории на 5–7-минутную беседу, которую проводят по следующему плану:

- оборудование данного способа перегонки, его функции, особенности работы с ним;
- организация перегонки: центры кипения, порядок подключения деталей прибора, меры безопасности, окончание перегонки, разборка прибора;
- режим работы: скорость отгонки и способ ее регулирования, сбор фракций (по заданию);
- возможности и сферы применения данного способа перегонки, его недостатки и ограничения;
- суть выполняемого задания и свидетельства его выполнения (доказательства индивидуальности и чистоты очищаемого вещества или определение состава фракций по диаграммам), изменения показания термометра.

Задавая вопросы студентам-консультантам по сути курируемого ими метода перегонки, каждый должен, в свою очередь, подготовиться к ответам коллегам по своей работе, учитывая, что зачет по теме лабораторного занятия включает все виды перегонок.

Студенту выдается экспериментальная задача в виде 20–40 мл жидкой смеси указанного состава и задание на конечный результат: разделение на индивидуальные компоненты или выделение в чистом виде одного из компонентов, или выделение фракций, обогащенных одним из компонентов и т.д. Используя справочные данные по температурам кипения, возможному образованию и составу азеотропа, с учетом задания выбирают способ перегонки и занимают, по согласованию с преподавателем, соответствующее рабочее место.

Прежде чем приступить к работе, убедитесь, что используемая в работе посуда – *сухая*. Присутствие влаги в перегонной колбе может исказить ожидаемые результаты (например, за счет образования азеотропа. См. примеры двойных и тройных азеотропов на лабораторном стенде). Непросушенные холодильник и приемник для отгона приведут к дополнительным операциям, временным и трудовым затратам на осушку конденсата. Разумеется, предупреждение не относится к методу перегонки с водяным паром, где влажность посуды не является помехой.

Порядок выполнения работы

1. Включают баню и приступают к сборке прибора.
2. Заливают перегоняемую жидкость в перегонную колбу, подставляют под нее баню, включают водяной холодильник и если требуется, другие части прибора.
3. Отмечают показания термометра в момент начала перегонки, т.е. когда установится требуемая скорость поступления конденсата в приемник, и далее постоянно следят за этими показаниями и поступлением конденсата. Лишь в одном из видов перегонки работают без термометра: каком?
4. *Показания термометра значимы только при правильной скорости перегонки.* Если конденсат поступает в приемник слишком медленно, шарик термометра неравномерно обогревается парами, показания будут «скакать». Если же скорость отгонки велика, термометр будет показывать температуру перегретых паров, а не равновесных – показания будут завышены!
5. Собирают отгоны в сухие приемники (если требуется, то по фракциям, отмечая температурный интервал сбора), приводят обоснования их состава.
6. Отметив фазу окончания перегонки, отключают подогрев и после остывания прибора выключают водяной холодильник

ник. Разбирают прибор. Остатки жидкости из перегонной колбы или сдают преподавателю или сливают в склянку для слива (ТЯГА!). Перегонную колбу моют и высушивают. Холодильник прочищают шомполом с ваткой.

7. Отгоны сдают преподавателю. Для защиты работы оформляют журнал, зарисовывая с натуры приборы для всех видов перегонки, отмечая возможности и ограничения каждого способа перегонки, составляя диаграммы и отмечая состав конденсата.

Для получения зачета по технике проведения перегонки, студенту следует составить ясные представления по следующим вопросам:

- выбор нагревательного прибора; приемы регулирования степени нагрева на водяных, песчаных и воздушных банях;
- виды перегонных колб; особенность колб (насадок) Кляйзена; заполнение перегонных колб жидкостью;
- роль термометра при перегонке; от чего зависит правильность его показаний?
- в каких случаях при перегонке водяной холодильник можно заменить воздушным? Чистка водяных холодильников; для какой цели используют кипятильные камушки? В каких случаях их заменяют другими приспособлениями?
- можно ли собирать приборы для перегонки «наглухо»? Как достигается сообщение с атмосферой при работе в вакууме, при перегонке с водяным паром?
- что такое дефлегматор? Что дает его применение при перегонке?
- для каких целей можно использовать каждый из видов перегонки?

Контрольные задачи по теме: «перегонка»

Пример 2.1.

Азеотропная смесь состава $\chi(\text{C}_6\text{H}_6):\chi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,68:0,32$, с $t^{\circ}\text{кип.} = 68^{\circ}\text{C}$ перегонялась при постоянной температуре до $1/3$ первоначального объема; при этом температура резко поднялась до 81°C . Вычислите, количественный состав исходной смеси (в мольных долях), а также укажите избыточный компонент.

Решение:

1. Построим диаграмму $t^{\circ}\text{кип.}$ – состав данной азеотропной смеси. Для этого в справочнике находим температуру кипения чистых компонентов: $t^{\circ}\text{кип.}(\text{C}_6\text{H}_6) = 81^{\circ}\text{C}$; $t^{\circ}\text{кип.}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 78^{\circ}$ (рис. 1.22).

2. Учитывая, что смесь перегоняется при постоянной температуре, применяется ректификационный способ перегонки. Допустим, объем исходной смеси 100 мл. Тогда объем конденсата будет равен:

$$V_{\text{конд.}} = V_{\text{см}} - 1/3, V_{\text{смеси}} = 100 - (1/3 \cdot 100) = 67 \text{ мл.}$$

3. Так как данная смесь представляет азеотроп с минимум-экстремумом, в первую очередь отгоняется азеотропный состав, а оставшийся чистый компонент имеет 81°C. Следовательно, оставшийся после перегонки объем чистого бензола составляет 33 мл.

4. Находим объем компонентов в азеотропной смеси:

$$V(C_6H_6) = V_{\text{конденсата}} \cdot \chi(C_6H_6) = 67 \cdot 0,68 = 45,6 \text{ (мл)}$$

$$V(C_2H_5OH) = V_{\text{компонента}} \cdot \chi(C_2H_5OH) = 67 \cdot 0,32 = 21,4 \text{ (мл)},$$

таким образом, в исходной смеси $V(C_2H_5OH) = 21,4 \text{ мл}$,

$$V(C_6H_6) = V(C_6H_6) \text{ в азеотр.} + V(C_6H_6 - \text{оставшегося компонента})$$

$$V(C_6H_6) = 45,6 + 33 = 78,6 \text{ (мл)}.$$

5. Учитывая следствие закона Авогадро «объемные доли компонентов в газовой смеси есть их молярные доли»:

$$\chi(C_6H_6) = \frac{V(C_6H_6)}{V_{\text{смеси}}} = \frac{78,6}{100} = 0,786$$

$$\chi(C_2H_5OH) = \frac{V(C_2H_5OH)}{V_{\text{смеси}}} = \frac{21,4}{100} = 0,214$$

Таким образом, молярный состав исходной смеси

$\chi(C_6H_6) : \chi(C_2H_5OH) = 0,786 : 0,214$ и избыточный компонент, по сравнению с азеотропным составом – это бензол.

1. Определить ориентировочный состав фракций, собранной в интервале 74–80° при перегонке смеси взаиморастворимых жидкостей. Т кип. вещества (A) = 48°C, Т кип. вещества (B) = 95°C.

2. При перегонке смеси этанол/диэтиловый эфир собрана фракция при 60–70°C и подвергнута повторной перегонке. При какой температуре закипела эта фракция? Каков состав первых порций отгона? Начиная с какой температуры следует собирать отгон, чтобы $\chi(\text{этанола}) > 0,7$?

3. Какую фракцию (укажите температурный интервал) следует собрать при простой перегонке смеси бутанола и диэтилового состава 1:2, чтобы содержание бутанола в ней превысило содержание эфира?

4. Смесь двух взаиморастворимых жидкостей, одна из которых кипит при 60°C, другая при 120°C, закипела при 90°C. Оцените примерный состав жидкой фазы и конденсата в начальный момент перегонки. Смесь не дает азеотропа.

5. Смесь пропанола-1 и метанола закипела при 68°C. Определите мольный состав смеси. До какого показания термометра следует собирать фракцию, чтобы содержание пропанола не превысило 0,2 мольных долей.

7. Смесь этанола (температура кипения 78,8°C) и этилацетата (температура кипения 77°C) состава 2:3 (в мольных долях) перегонялась при температуре 72°C. Затем показания термометра резко поднялись до 78,8°C и не изменялись, пока не отогналась последняя треть исходного объема. Что можно сказать о свойствах данной системы жидкостей и ее составе.

8. Каков состав фракции, собранной в интервале 65–70°C при перегонке смеси хлороформ ($t_{\text{кип.}} 61^\circ\text{C}$) и CCl_4 ($t_{\text{кип.}} 77^\circ\text{C}$), если вещества дают азеотроп при содержании CHCl_3 – 0,2 мольные доли с температурой кипения – 59°C.

9. Смесь бензола и этанола закипела при 75°C. Каков состав первых капель отгона? Каков состав последней фракции? (Здесь возможен неоднозначный ответ). Справочные данные следующие:

Состав азеотропа (мольные доли)	бензол – 0,68	этанол – 0,32
t кипения чистых веществ	80°C	78°C
t кипения азеотропа	68°C	

10. Известно, что пропанол-2 (температура кипения 82°C) и гексан (температура кипения – 69°C) образуют между собой азеотроп с температурой кипения 63°C, при составе 0,77 мольных долей гексана. Предскажите ход изменения состава конденсата при перегонке смеси гексан-пропанол-2; содержащий 0,9 мольных долей гексана.

11. Органическая кислота (температура кипения 140°C) и циклогексанол (температура кипения 160°C) дают между собой азеотроп с температурой кипения 138°C, с мольным соотношением состава 0,3:0,7. Предложите способы разделения смеси с мольным соотношением 1:1, на компоненты (экстракция исключается из-за отсутствия органических растворителей).

2.5.12 ТЕХНИКА ЭКСТРАКЦИИ

Метод экстракции, или извлечения, основан на переводе извлекаемого вещества из твердой или жидкой фазы в другую жидкую фазу, называемую экстрагентом.

Существуют различные приемы экстрагирования. Выбор конкретного приема зависит, в первую очередь, от значения коэффициента распределения. При малом значении этого коэффи-

циента используется *непрерывная экстракция*, которая требует специального оборудования и продолжительна по времени. В нашем практикуме этот вид экстракции не встречается. *Периодическая* экстракция требует обычно двух-трех-кратного повторения (обоснование этого правила см. пример 1.10). Техника проведения экстракции зависит также от характера фаз, из которых ведется извлечение вещества. В случае *жидких фаз* при периодической экстракции используется *делительная воронка*; из твердых фаз экстрагируют путем растирания твердой смеси с растворителем-экстрагентом в ступке (при комнатной температуре) или путем кипячения в колбе с обратным холодильником.

Техника работы с делительной воронкой

- Прежде чем приступить к работе с делительной воронкой, убедитесь, что она не протекает; затем смажьте пришлифованные части (на сухую поверхность) специальной смазкой. *Внимание!* Притертый кран на носике воронки строго индивидуален: при замене кранов воронка будет течь. Кроме того, при высушивании в сушильном шкафу воронки с краном, его обычно заклинивает (заедает). Во избежание этих неприятностей *введено правило*: делительные воронки в сушильном шкафу *сушить нельзя!* Если для работы нужна сухая воронка, следует обратиться к преподавателю.

- Для эффективной экстракции жидкость в воронке нужно аккуратно встряхивать, переворачивая воронку и выравнивая в ней давление приоткрыванием крана или пробки.

- Экстракция обычно проводится несколькими порциями экстрагента; общий объем экстрагента ориентировочно рассчитывают (и берут в 1,5–2-кратном избытке) с учетом количества извлекаемого вещества, его растворимости или коэффициента распределения. Если последний неизвестен, то объем экстрагента подбирается эмпирически. Каждая отдельная порция экстрагента *не должна превышать половины объема жидкой исходной фазы*.

- Предельно допустимое заполнение делительной воронки для проведения экстракции – две трети ее объема (суммарно двумя фазами).

- Нижний слой из воронки сливается через носик при условии, что воронка имеет *сообщение с атмосферой*, иначе жидкость не будет вытекать. Верхний слой выливают через верхнее отверстие воронки во избежание его загрязнения жидкостью нижней фазы, оставшейся в носике.

- Если из-за близости плотностей обеих фаз при отстаивании долго не появляется граница раздела фаз, можно попытаться исправить ситуацию добавлением в водный слой небольшого ко-

личества хлорида натрия соли. Соль должна полностью раствориться, иначе ее кристаллы «забьют» отверстие крана.

■ Если экстракция из органической фазы проводилась с помощью водных растворов кислот или щелочей, необходимо *промыть* органический слой водой объемом не более трети от рабочего объема.

Техника проведения экстракции из *твердых фаз* включает хорошо известные операции растирания в ступке или нагревания в колбе с обратным холодильником при периодическом встряхивании и помешивании, и последующее фильтрование по обычным правилам. Здесь, как и при экстракции из жидких фаз, операцию следует повторить не менее двух раз.

Вопросы и задачи для самоподготовки к теме «Экстракция»

Проведите ориентировочный расчет объема экстрагента из твердой фазы: растворимость извлекаемого основного вещества в нем – $K_s = 15$, масса твердой фазы 8 г, содержание примесей – около 12%.

Какие осложнения могут возникнуть в работе при использовании необоснованно большого объема экстрагента? При ответе учтите два варианта: а) экстракция основного вещества; б) извлечение примесей.

Для извлечения вещества из реакционной смеси студенту выдано 60 мл четыреххлористого углерода. Как лучше провести экстракцию: используя два раза по 30 мл CCl_4 или три раза по 20 мл? Ответ подтвердите расчетом, взяв произвольно массу извлекаемого вещества и объем водной реакционной смеси и допустив, что коэффициент распределения равен 3,6.

Каковы потери вещества в водной фазе объемом 25 мл, если была проведена однократная экстракция 10 мл хлороформа; начальная масса вещества 4,2 г, $k_{\text{распр.}} = 2,1$. Как измениться масса потерь при $K = 10,5$.

Этанол, как известно, очень хорошо растворим в воде. Почему, например, при очистке этилацетата от примеси этанола, экстракция этанола чистой водой малоэффективна? Этилацетат в воде малорастворим ($K_s (20^\circ\text{C}) = 7,9 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$).

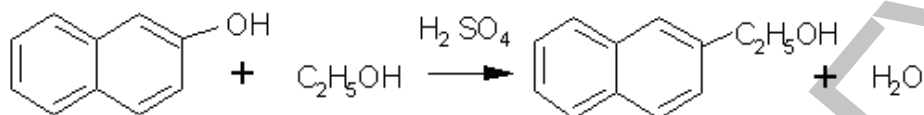
В водной фазе объемом 200 мл растворено 10 г вещества. После экстракции 50 мл эфира в воде осталось 6 г. Сколько раз нужно повторить экстракцию таким же объемом эфира (50 мл), чтобы потери вещества в водной фазе не превышали 5%.

При экстракции 8 г вещества из 300 мл водного раствора в 100 мл хлороформа перешло 5 г вещества. Сколько раз следует проводить экстракцию таким же объемом хлороформа, чтобы потери вещества в водной фазе не превышали 5%.

2.5.13 ПРИМЕРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Синтез органических веществ на основе реакций нуклеофильного замещения и элиминирования

Синтез нового неролина, этилового эфира β -нафтола [5]



В круглодонную колбу на 100 мл помещают 0,025 моль β -нафтола, добавляют четырехкратный избыток абсолютного этилового спирта, быстро перемешивают до растворения β -нафтола и добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты (осторожно, нагревание!). Опустив 2–3 кипятильных камешка в колбу, ее соединяют с обратным водяным холодильником и кипятят на песчаной бане в течение 2,5 часов, периодически помешивая.

Выполнение «пассивной» стадии нагревания следует совместить с перекристаллизацией грязного неролина из органического растворителя – этилового спирта. Для перекристаллизации берут небольшую навеску вещества ≈ 1 г. Основные приемы перекристаллизации из органического растворителя следует описать в общей части журнала.

Во время пассивной стадии готовят 45 мл раствора NaOH с массовой долей 5% из 2 М раствора щелочи с учетом плотности. Раствор нагревают до 50°C на песчаной бане.

Закончив нагревание реакционной смеси, ее слегка охлаждают, убирают холодильник и выливают тонкой струей при перемешивании в стакан, содержащий 20 мл 5% раствора NaOH, подогретого до 50°C. Реакционную колбу можно ополоснуть 5 мл щелочного раствора и также вылить в стакан. Обработка щелочью проводится для удаления не вступившего в реакцию β -нафтола.

Щелочной раствор сливают с выпавшего маслянистого осадка декантацией, добавляют еще раз 20 мл горячего щелочного раствора, интенсивно перемешивают и снова декантируют. К остатку приливают 100 мл дистиллированной воды, интенсивно перемешивая смесь стеклянной палочкой.

Кристаллический осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой, отжимают осадок пробкой и сушат между листами фильтровальной бумаги.

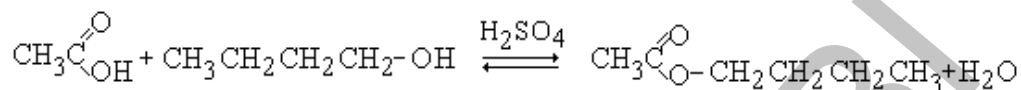
Определяют температуру плавления выделенного из реакции вещества и очищенного перекристаллизацией высушенного препара-

та. Есть ли различие в температурах плавления? Как это объяснить?

Примечание. Реакционную колбу следует сразу же вымыть и высушить в сушильном шкафу.

Перекристаллизация: ≈ 1 г полученного эфира растворяют в 15 мл этилового спирта при нагревании на кипящей бане, добавляют к горячему раствору 2–3 мл воды и охлаждают. Осадок отфильтровывают.

Синтез бутилацетата (уксуснобутилового эфира) [5]



Реактивы: уксусная кислота ледяная 10 мл, бутанол-1 16 мл, серная кислота (ρ 1,84 г/см³), карбонат натрия, хлорид кальция.

В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 10 мл ледяной уксусной кислоты, 16 мл бутанола-1 и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с двурогим форштосом, снабженным капельной воронкой, ловушкой для воды и обратным водяным холодильником (рис. 2.16).

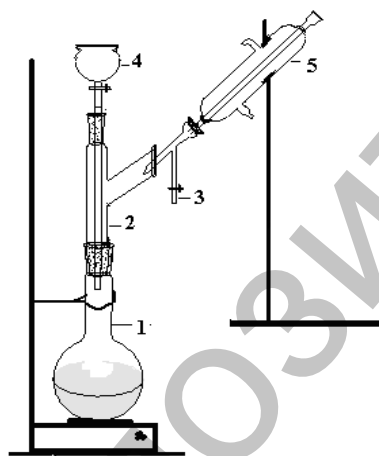


Рис. 2.16. Прибор для получения бутилацетата:

1 – круглодонная колба; 2 – двурогий форштос; 3 – «ловушка для воды»; 4 – капельная воронка; 5 – водяной холодильник.

Реакционную смесь нагревают до кипения на песчаной бане. Выделяющаяся при реакции вода отгоняется с бутанолом, с которым она образует азеотропную смесь, и попадает в ловушку. В ловушке происходит расслоение азеотропной смеси на два слоя. По мере накопления жидкость из ловушки сливают; верхний слой (бутанол-1) в мерный цилиндр возвращают по каплям с помощью капельной воронки в реакционную

колбу. Нагревание реакционной смеси ведут до тех пор, пока не выделится вода в количестве, вычисленном по уравнению (реакция идет примерно 1 час). После охлаждения

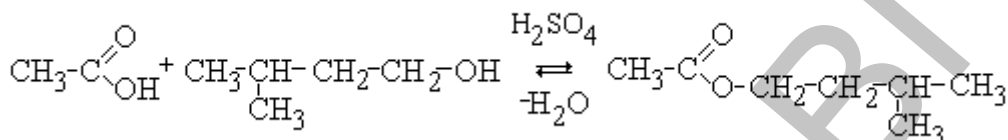
до комнатной температуры реакционную смесь переливают в делительную воронку и промывают водой, затем 10%-ным раствором карбоната натрия (до нейтральной реакции по лакмусу) и снова водой.

Бутилацетат сливают в сухую коническую колбу (50 мл), сушат хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, или

круглодонной колбы с небольшим дефлегматором. Собирают фракцию, кипящую при 123–126°C. Выход 13,5 г.

Бутилацетат (уксуснобутиловый эфир, бутиловый эфир уксусной кислоты) – бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в 100 г воды (при 25°C) растворяется 1 г; $t_{пл} - 76,8^\circ\text{C}$; $t_{кип} 124 - 126^\circ\text{C}$; $\rho_4^{20} 0,882 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} 1,3941$.

Синтез изоамилацетата (уксусноизоамилового эфира) [5]



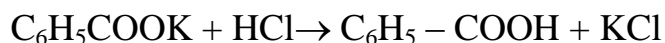
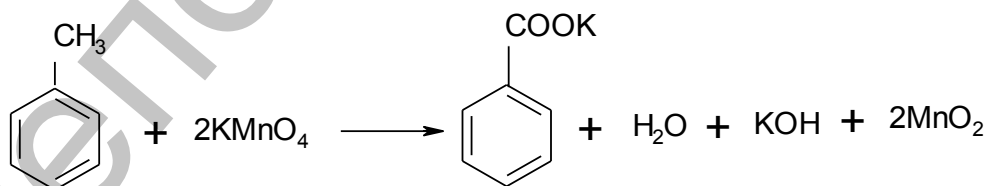
Реактивы: Уксусная кислота ледяная 10 мл; изоамиловый спирт 18,5 мл; серная кислота ($\rho 1,84 \text{ г/см}^3$) 1 мл; карбонат натрия; хлорид кальция (или сульфат натрия безводный).

Изоамилацетат получают по методике, описанной в синтезе «Бутилацетат». При перегонке сухого изоамилацетата собирают фракцию, кипящую при 138–142°C. Выход – 15 г.

Изоамилацетат (изопентилацетат, уксусноизоамиловый эфир, изоамиловый эфир уксусной кислоты) – бесцветная жидкость с запахом (грушевая эссенция), смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом; в 100 г воды растворяется 0,31 г изоамилацетата; $t_{пл}$ равна $-78,5^\circ\text{C}$; $t_{кип} 142^\circ\text{C}$; $\rho_4^{20} 0,872 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20} 1,4053$.

Синтез органических соединений на основе окислительно-восстановительных реакций

Синтез бензойной кислоты (из толуола) [5]



Реактивы: толуол 2,5 мл, KMnO_4 3,2 г, HCl (1:1).

Осторожно! Вдыхание паров толуола может привести к поражению нервной системы!

В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную двурогим форштосом с обратным холодильником и мешалкой, по-

мешают 2,5 мл толуола, 3,2 г мелко растертого перманганата калия и 75 мл воды.

Реакционную колбу помещают в песчаную или водяную баню и кипятят в течение 4 ч при постоянном перемешивании смеси (для равномерного кипячения в колбу бросают несколько кусочков пористого кирпича). Об окончании реакции окисления судят по обесцвечиванию раствора. Если смесь остается окрашенной в розовый цвет, то прибавляют несколько капель этилового спирта или щавелевой кислоты, эти добавки окончательно восстанавливают перманганат калия, и раствор обесцвечивается.

Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают на воронке Бюхнера выпавший осадок оксида марганца (IV), дважды промывают его на фильтре горячей водой порциями по 10 мл. Объединенные фильтраты упаривают на водяной бане или в чашке на песочной бане до объема 15–20 мл. Затем фильтруют от выпавшего вновь оксида марганца (IV) и также промывают осадок на воронке 5 мл горячей воды. Объединенный фильтрат с промывной водой охлаждают и добавляют в него по каплям раствор соляной кислоты (1:1) до кислой реакции по конго красному. При этом бензойнокислый калий переводят в свободную бензойную кислоту.

Выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают на маленькой воронке Бюхнера или воронке с гвоздиком. Промывают на воронке небольшим количеством холодной воды и сушат на воздухе. Выход бензойной кислоты 2 г.

Для получения чистой бензойной кислоты проводят перекристаллизацию.

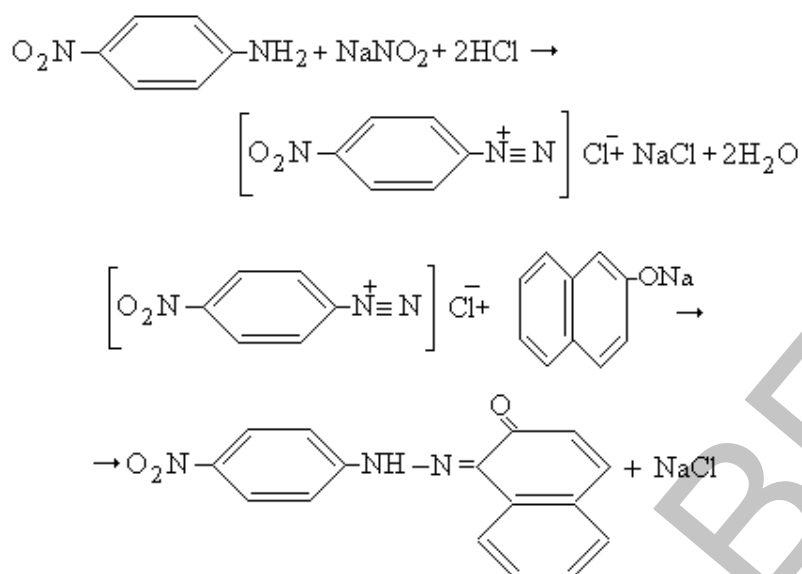
Бензойная кислота – кристаллическое вещество в виде пластинок, плохо растворяется в холодной воде, лучше в горячей (при температуре 18⁰С растворимость 2,7 г, при 100⁰С – 59 г в 1 л воды). Хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, бензоле, метиловом спирте; $t_{пл.}$ 122⁰С; $t_{кип.}$ 249⁰С; ρ_4^{15} 1,2659 г/см³.

Синтез диазо- и азосоединений

Получение *n*-нитроанилинового красного [5]

Диазосоединения используются для получения очень большого количества органических соединений, в том числе и азокрасителей.

Химизм получения *n*-нитроанилинового красного представлен реакциями:



На основе диазореакций в биохимии идентифицируют вещества. Приведем, как пример, реакцию идентификации адреналина.

«В пробирку вносят 3 капли 1% раствора сульфаниловой кислоты, 3 капли 5% раствора нитрита натрия, 5 капель раствора адреналина (1:1000) и 3 капли 10% раствора карбоната натрия. Жидкость окрашивается в красный цвет».

Реактивы. n-нитроанилин 1 г; β-нафтол 1 г; нитрит натрия 0,6 г; ацетат натрия 2 г; соляная кислота 6 М раствор; гидроксид натрия 8 М раствор; хлорид натрия (20%-ный раствор).

Методика синтеза

В стакане емкостью 100 мл растворяют 1 г n-нитроанилина в 9 мл горячей воды, содержащей 1,6 мл 6 М раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают и добавляют еще 1,4 мл 6 М раствора соляной кислоты и 5–10 мл воды. Стакан помещают в баню со льдом и при 0°С проводят диазотирование, добавляя по каплям при перемешивании раствор 0,6 г нитрита натрия в 4 мл воды. Если выпадет осадок, то следует добавить 6 М соляной кислоты до полного его растворения. Окончание реакции диазотирования устанавливают по иодкрахмальной бумажке. Пробу следует производить, выждав 5 минут после прибавления порции нитрита натрия, так как к концу реакции скорость диазотирования уменьшается. Посинение индикаторной бумажки (в растворе присутствует свободная азотистая кислота) свидетельствует об окончании диазотирования. Азотистая кислота, находящаяся в растворе, окисляет анионы иода в молекулы иода. Выделяющийся иод дает с крахмалом характерную окраску.

В реакционную смесь через 30 мин добавляют раствор 2 г ацетата натрия в 7 мл воды. Если необходимо, раствор фильтруют.

В стакане емкостью 100 мл готовят раствор 1 г β-нафтола в 4 мл 8 М раствора гидроксида натрия. Затем добавляют 60 мл горячей воды. Полученный раствор охлаждают и при перемешивании вносят в приготовленный ранее раствор соли фенилдиазония.

Полученную смесь выдерживают 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 20 %-ным раствором хлорида натрия, холодной водой и сушат на воздухе. Выход 2 г.

2.6 САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

Для самостоятельной работы студентов под контролем преподавателя (СРКП) предлагаются несложные синтезы, например, получение адсорбентов для хроматографирования, или с использованием других видов техники, например, синтезы по полумикрометоду. Полученные вещества студенты могут применить для исследования биологических объектов.

При получении задания в форме зачетного синтеза студенты должны изучить данный раздел (2.6), представить план работы, подписать у преподавателя для лаборанта перечень оборудования и реактивов, согласовать время работы, пройти контроль по технике безопасности.

Выполнение эксперимента разрешается только в присутствии преподавателя!

2.6.1 СИНТЕЗЫ ПО ПОЛУМИКРОМЕТОДУ

В принципе, любое неорганическое вещество можно получить по полумикрометоду. Преимущества полумикрометода по сравнению с макрометодом заключаются в экономии реактивов (что позволяет использовать редкие и дорогие вещества), а также в резком уменьшении отходов и большей безопасности работы. Кроме того, в этих условиях легче проследить изменение окраски, различие в размерах кристаллов и др.

Работа по полумикрометоду предполагает использование малых количеств веществ ($\approx 0,2$ г твердых веществ, 1–3 мл раствора) и специальной посуды (микрошпатели, капиллярные или капельные пипетки для отбора жидкости, градуированные пипетки на 1–2 мл, микропробирки, маленькие стаканы, колбы, фарфоровые чашки, тигли и т.д.).

Осаждение веществ проводят в конических пробирках или на фарфоровых (стеклянных) пластинках с углублениями. Капельной пипеткой отбирают необходимое количество раствора, переносят его в пробирку или на пластинку и, пользуясь другой

пипеткой, добавляют соответствующий реактив до образования осадка. Отделение осадка от раствора производят отстаиванием или центрифугированием. Раствор над осадком удаляют пипеткой. Для этого в пробирку вводят капиллярную пипетку, которая должна опираться о край пробирки, а конец пипетки должен находиться в растворе и не касаться осадка. Под действием капиллярных сил раствор в пипетке поднимается, после чего ее закрывают пальцем и осторожно вынимают из пробирки. Операцию повторяют до возможно более полного удаления жидкости. Для промывания осадка к нему добавляют несколько капель дистиллированной воды, размешивают стеклянной палочкой и дают раствору отстояться или центрифугируют.

Получение карбонатов цинка и марганца (II) полумикрометодом [1]

Меры предосторожности. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами, соединениями цинка, марганца (II)?

Методика синтеза. К насыщенному при 0°C раствору соли цинка или марганца (II) по каплям приливают насыщенный при 0°C раствор гидрокарбоната натрия или калия, через который предварительно в течение ~ 10 мин пропускают углекислый газ. В каком приборе его получают? Почему рекомендуются эти условия синтеза? Выпавший осадок отделяют от раствора, промывают несколько раз водой, насыщенной углекислым газом, и этиловым спиртом. Почему рекомендуется насыщать воду углекислым газом? Как осуществить промывку и отделение малых количеств осадка? Осадок, не вынимая из пробирки, сушат в вакуумном эксикаторе.

Исследование свойств полученного вещества. Испытайте отношение полученного карбоната к нагреванию, действию горячей воды, кислот, щелочей. Испытайте, что происходит с влажным осадком карбоната марганца на воздухе. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Получение гексацианоферрата (II) гексамминникеля (II) полумикрометодом [1]

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соединения железа, никеля и аммиак?

Методика синтеза. Готовят насыщенные растворы гексацианоферрата (II) калия и сульфата никеля. Постоянно встряхи-

вая пробирку с раствором взятой соли железа, по каплям добавляют к нему раствор соли никеля. После отстаивания образовавшегося осадка раствор над ним удаляют с помощью пипетки. Осадок несколько раз промывают, удаляя промывные воды подобным же образом. Отмытый осадок растворяют, вводя по каплям в пробирку с ним концентрированный раствор аммиака. Выдерживают раствор приблизительно при 0°C до выпадения нового осадка. Этот осадок отделяют, сушат и взвешивают. Вычисляют выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Испытайте отношение вещества к воде, щелочи, бром в нейтральной и щелочной среде, а также, что происходит с веществом при нагревании. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Получение нитрата-гексацианоферрата (III) свинца (II) [1]

Меры предосторожности. Какую опасность представляют соли железа и свинца, а также ацетон и каковы меры предосторожности при работе с ними?

Методика синтеза. Готовят 1 М растворы нитрата свинца (II) и гекса-цианоферрата (III) калия, а также 50 %-ный водный раствор ацетона. Объем раствора ацетона должен быть равен суммарному объему растворов используемых солей. При постоянном встряхивании пробирки с раствором ацетона в него по каплям вводят растворы исходных солей. Смесь выдерживают при температуре около 0°C . Выделившиеся кристаллы отделяют, сушат между листами фильтровальной бумаги и взвешивают. Оценивают выход продукта в процентах.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Рассмотрите их форму под микроскопом. Определите наличие ионов свинца и нитрат-ионов.

Получение хлорида гексааминникеля (II) [1]

Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с аммиаком, соединениями никеля (II)?

Методика синтеза. К насыщенному при комнатной температуре раствору хлорида никеля (II) по каплям приливают концентрированный раствор аммиака до изменения окраски раствора. Затем добавляют несколько капель аммиачного раствора хлорида аммония, приготовленного смешением равных объемов концентрированного раствора аммиака и насыщенного раствора

хлорида аммония. *Что наблюдается при этом?* Выпавший осадок отделяют, промывают 1–2 раза аммиачным раствором хлорида аммония, концентрированным раствором аммиака, смесью этилового спирта и концентрированного раствора аммиака, и далее, этиловым спиртом. Сушат вещество при температуре не выше 40°C (*почему?*).

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Испытайте отношение полученного вещества к нагреванию, к действию воды, концентрированных соляной и серной кислот, растворов щелочи, нитрата серебра. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите выражение константы нестойкости иона гексаминникеля (II) и найдите в справочнике ее величину.

Получение моногидрата сульфата тетраамминмеди (II) [1]

Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с аммиаком, соединениями меди (II)?

Методика синтеза. Пентагидрат сульфата меди (II) растирают в порошок и растворяют в 15 %-ном растворе аммиака. Вещества берут в молярном отношении 1: 2,5 в расчете на получение 0,2 г конечного продукта. К полученному раствору добавляют равный объем этилового спирта. Смесь охлаждают до 0°C. Выпавшие кристаллы отделяют, промывают смесью спирта с раствором аммиака, затем этиловым спиртом и диэтиловым эфиром и сушат при 50–60°C.

Исследование свойств полученного вещества. Отметьте цвет кристаллов. Испытайте отношение полученного вещества к действию воды, концентрированных соляной и серной кислот при комнатной температуре и нагревании, раствора хлорида бария, щелочи. Отметьте и объясните наблюдаемые эффекты. Напишите уравнения реакций.

Напишите выражение константы нестойкости иона тетраамминмеди (II) и найдите в справочнике ее величину.

2.6.2 ПОЛУЧЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ

Получение целлюлозы

При отсутствии целлюлозы для хроматографирования ее можно изготовить из ваты. Для этого вату необходимо гидролизовать 2%-м раствором соляной кислоты в течение 2,5 часов, профильтровать, промыть 2%-м раствором гидрокарбоната натрия для удаления кислоты, промыть этанолом и сушить сначала

на воздухе, а затем при 110°C до установления постоянной массы. Полученную целлюлозу растереть, просеять через сито №1 и хранить в стеклянной банке с притертой пробкой.

Получение силикагеля (SiO_2)

Синтез силикагеля. В фарфоровой чашке к силикатному клею приливают соляную кислоту ($\rho=1,165$ г/мл) до полной коагуляции. Образовавшийся гель оставляют стоять на сутки, затем сливают не прореагировавшую кислоту, и промывают декантацией водой до удаления иона Cl^- (проба нитратом серебра). Полноту превращения силиката натрия в силикагель проверяют по pH: силикат вследствие гидролиза образует щелочную среду.

Промытый силикагель разравнивают тонким слоем в фарфоровой чашке (можно на часовом стекле) и сушат при 40–50°C 5–6 часов, а для активизации прокаливают (на этом же стекле) на песчаной бане при 300–320°C в течение 1,0–1,5 часов, часто помешивая.

Осторожно! При прокаливании возможно разбрасывание вещества.

Порошок силикагеля измельчается в ступке и просеивается через сито.

Осторожно! Пыль оксида кремния(IV) при длительном вдыхании вызывает болезнь силикоз!

Проверка активности адсорбента. Активность полученного силикагеля проверяют следующим образом. На стекло наносят несколько капель раствора тетраамин медь (II) сульфата насыщенного синего цвета. В раствор помещают шпатель активного силикагеля, наклоняют стекло, чтобы раствор переместился в другое место, а силикагель остался на месте. Если раствор почти обесцветился – силикагель можно применять для хроматографии или других целей, где необходим адсорбент.

Силикагель можно использовать для приготовления самодельных *тест-форм* в виде *тест-полосок*.

Методика изготовления тест-полосок. Из боковой поверхности пластиковой бутылки нарезают полоски. Силикагель прикрепляют через равные промежутки на полоски разной длины и ширины (в зависимости от целей эксперимента) с помощью клея ПВА (рис. 2.17). Для этого полоска размечается карандашом, на нее кисточкой наносится клей. Полоска обсыпается с помощью шпателя порошком готового силикагеля над плоским сосудом; не прикрепившийся силикагель сыпается обратно в сосуд. Нанесенный слой прикатывается стеклянной палочкой и ос-

тавляется на просушку. Реактивные полоски на рис. 2.17 с нанесенным на них соответствующим реактивом, служат для качественного анализа, на рис. 2.18 – для хроматографического разделения смеси.



Рис. 2.17. Реактивная полоска для качественного анализа.



Рис. 2.18. Реактивная полоска для разделения смеси.

2.6.3 ПРИМЕРЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ С БИОЛОГИЧЕСКИМИ ОБЪЕКТАМИ

Задание 1. Анализ ионов Cl^- , Br^- , I^- тонкослойной хроматографией

Оборудование. Станки для ТСХ, кристаллизаторы, pulverизаторы, оксид алюминия, силикагель, ацетон, бутанол, 25%-ный аммиак, 1%-ный раствор нитрата серебра, 1–5%-ные растворы хлорида натрия, бромида калия, иодида калия, иодида натрия, бромида натрия.

Проведение эксперимента.

Наносят на стартовую линию смесь солей: а) хлорида натрия и бромида калия (1–5%-ные растворы). Рядом наносят растворы солей хлорида натрия, бромида натрия и иодида натрия; на незакрепленный слой – оксида алюминия; б) растворы бромида калия и иодида калия и свидетели – растворы солей хлорида натрия, бромида натрия и иодида натрия.

Поместить пластинку в смесь растворителей: ацетон, н-бутанол, концентрированный аммиак, дистиллированная вода (1:3:4:2:1). Время подъема растворителя 30–40 мин. Пробег растворителя – 15 см.

Обнаружить ионы Cl^- , Br^- и I^- опрыскиванием 1%-ного аммиачного раствора нитрата серебра.

Определить величины хроматографических подвижностей R_f .

Открыть ион Cl^- в соке соленых огурцов и соке квашеной капусты.

Задание 2. Исследование минерального состава молока тонкослойной хроматографией

Обнаруживают следующие ионы: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; Ca^{2+} , Mg^{2+} , (с применением УФ-лампы). Наряду с этим можно обнаруживать ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} анионы Cl^- , Br^- , I^- .

Оборудование. Станок для ТСХ, кристаллизатор, pulverизатор, оксид алюминия, силикагель, целлюлоза, 1–5%-ные раство-

ры хлорида железа (III), хлорида меди (II), хлорида кадмия, хлорида кобальта, хлорида никеля, хлорида цинка, хлорида натрия, иодида натрия, бромид натрия, хлорида кальция, гексациано-II-феррата калия, водный раствор аммиака, 1%-ный раствор 8-оксихинолина в 60%-ном спирте, 0,1%-ный раствор дитизона в ацетоне, 2%-ный аммонийно-щелочной раствор нитрата серебра.

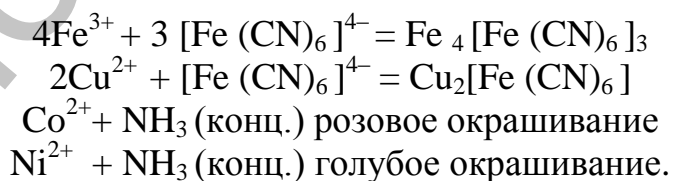
Системы растворителей для обнаружения ионов: а) для ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} – этанол – разбавленная вдвое соляная кислота в соотношении 4:1; б) для ионов Zn^{2+} , Co^{2+} – этанол (пропанол, бутанол) и минеральные или уксусная кислоты различной концентрации; в) для ионов Co^{2+} , Ni^{2+} – ацетон – 3н. соляная кислота в соотношении 9:1; г) для ионов Cl^- , Br^- , I^- – ацетон, бутанол, аммиак (конц.), вода в соотношении 13 : 4 : 2 : 1; д) для ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} – этанол, соляная кислота, вода в соотношении 29 : 6 : 15. Проявители для Fe^{3+} , Cu^{2+} гексацианоферрат-II калия, для Co^{2+} и Ni^{2+} – концентрированный аммиак или 1%-й раствор оксихинолина в 60%-ном этиловом спирте.

Методика эксперимента на силикагеле

50 мл молока упарить до объема 5–10 мл. Приготовить незакрепленный слой силикагеля (или закрепленный на пластике). Нанести на стартовую линию пробы: а) молока, хлорида железа (III), хлорида меди (II), нитрата кобальта (II), нитрата никеля (II).

Проявить хроматограммы для ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} системой растворителей – этанол: разбавленная вдвое соляная кислота (4:1); для ионов Co^{2+} и Ni^{2+} – ацетон – 3 н. соляная кислота (9:1).

Обнаружить ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} 10%-м раствором гексациано-II-феррат калия; ионы Co^{2+} и Ni^{2+} – концентрированным раствором аммиака или 1% раствором 8-оксихинолина в 60% этиловом спирте.



Зона синего окрашивания должна быть больше зоны красного.

Обнаружение ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} в молоке на целлюлозе.

Подготовка молока. 50 мл молока упарить до объема 5–10 мл.

15 г порошка целлюлозы поместить в фарфоровую чашку и тщательно перемешать стеклянной палочкой при добавлении в чашку 90 мл воды. При отсутствии целлюлозы для хроматографирования ее можно изготовить из ваты. Для этого вату необходимо гидролизовать 2%-м раствором соляной кислоты в течение

2,5 часов, профильтровать, промыть 2%-м раствором гидрокарбоната натрия для удаления кислоты, промыть этанолом и сушить сначала на воздухе, а затем при 110°C до установления постоянной массы. Полученную целлюлозу растереть, просеять через сито №1 и хранить в стеклянной банке с притертой пробкой.

Полученную суспензию нанести на стеклянную пластинку до получения однородного тонкого слоя.

Пластинку высушить на воздухе в течение 2–3 часов, а далее 10 минут при 105°C. Нанести на стартовую линию пробы молока и 5%-ных растворов солей хлорида кальция, нитрата магния.

(Систему растворителей см. выше). Обнаружить ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} путем выдерживания хроматограммы в камере, насыщенной парами аммиака, и последующего опрыскивания ее 1%-м раствором 8-оксихинолина в 60%-м спирте. Хроматограммы рассмотреть в свете ультрафиолетовой лампы (табл. 2.11).

Таблица 2.11

Хроматограммы в свете ультрафиолетовой лампы

Ион	Окраска при дневном свете	Флуоресценция под УФ лучами	Константа R_f .
Ca^{2+}	Желтая	Желтая	0,85
Mg^{2+}	Зеленоватая	Желтая	0,77

При отсутствии целлюлозы можно использовать силикагель с размером частиц 5(40мкм) R_f для кальция = 0,93, для магния R_f = 0,70, а также незакрепленный слой.

Задание 3. Обнаружение ионов Fe^{3+} в пищевых продуктах (кураге, изюме, фасоли, печени говяжьей)

Оборудование. Станок для ТСХ, кристаллизатор, пульверизатор, оксид алюминия, очищенный от ионов Fe^{3+} . Пищевые продукты. Свидетель – FeCl_3 . Для обнаружения используется 5%-ный раствор гексациано-П-феррат калия. Система растворителей: смесь этанола и разбавленной вдвое соляной или уксусной кислоты в соотношении 4 : 1.

Задание 4. Обнаружение аниона NO_3^- в азотных удобрениях методом ТСХ [12]

Оборудование. Прибор для ТСХ, кристаллизатор, стеклянная пластинка, пульверизатор или резиновая груша, крахмал, нитрат калия, иодид калия, соляная кислота, ацетон, аммиак, исследуемое азотное удобрение.

Методика эксперимента. Приготовить предварительно закрепленный слой крахмала на стеклянной пластинке следующим образом: 10 г картофельного крахмала размешать с 7–8 мл воды

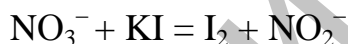
до получения сметанообразной массы; нанести эту массу равномерно на стеклянную пластинку. Оставить пластинку при комнатной температуре в горизонтальном положении до следующего дня. Затем для равномерного удаления влаги поместить пластинку в сушильный шкаф на 5–10 минут при температуре 100–105°C.

Нанести капилляром на стартовую линию пробы: а) 1%-ного раствора исследуемого минерального удобрения; б) 1%-ного раствора стандартной соли KNO_3 .

Проявить хроматограмму в системе растворителей; ацетон – 25%-ный аммиак (*Беречь от огня!*) (1:4).

Обнаружить хроматографическую подвижность иона NO_3^- опрыскиванием хроматограммы раствором иодида калия (1%-ный раствор в 0,1 н. соляной кислоте). Появляется черно-бурое пятно (окраска постепенно ослабевает).

Определить величину хроматографической подвижности (R_f) ($R_f = 0,83$), зарисовать хроматограмму, записать уравнение реакции:



(выделяется свободный иод, дающий окраску с крахмалом).

Задание 5. Выделение свободных аминокислот из сои [12]

1 г толченой сои растереть в фарфоровой ступке в течение 10 мин с 10 мл 76%-ного этанола, нагретого до кипения (только преподаватель!). Раствор отфильтровать в фарфоровую чашку, упарить досуха на кипящей водяной бане.

В сухой остаток, содержащий свободные аминокислоты, добавить 1 мл 1%-ного раствора соляной кислоты и использовать в дальнейшей работе.

Определение свободных аминокислот методом двухмерной ТСХ.

На стартовую линию силифоловой пластинки нанести капилляром пробу полученного раствора, содержащего свободные аминокислоты в соляной кислоте.

Пластинку опустить в камеру со смесью растворителей: пропиловый спирт, 3%-ный аммиак (4:1) (1-е направление). Время продвижения растворителя по пластинке 1 ч 30 мин. Длина пробега растворителя по пластинке – 13,5 см.

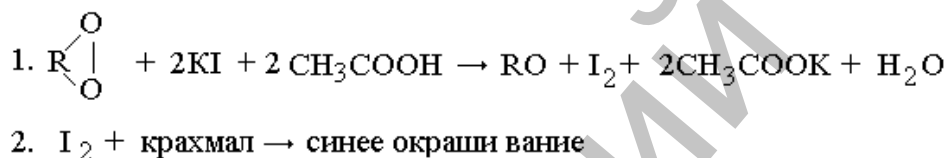
На одну линию с раствором нанести растворы свидетелей фенилаланина, валина и глутаминовой кислоты (1%-ные растворы в пропиловом спирте) и поместить пластинку в камеру с другой смесью растворителей: пропанол, ацетон, муравьиная кислота (25%) (5:3:2) (*Беречь от огня!*).

Время продвижения растворителя во втором направлении 1 ч 10 мин, длина продвижения растворителя по пластинке – 13,5 см.

После высушивания пластинки на воздухе обнаружить аминокислоты опрыскиванием из пульверизатора 1%-ным раствором нингидрина в ацетоне с последующим нагреванием пластинки в сушильном шкафу при температуре 100–105°C. Сделать вывод о присутствии свободных аминокислот в сое.

Задание 6. Открытие перекисных соединений в растительном масле

При взбалтывании хлороформного раствора растительного масла в кислой среде с раствором иодистого калия жидкость приобретает желтую окраску, которая при добавлении крахмала переходит в синюю.



Реакция обусловлена наличием в масле перекисных соединений, которые окисляют иодистый калий с образованием молекулярного иода. Иод окрашивает крахмал в синий цвет.

Реакция может быть использована для количественного определения перекисного числа, которое является показателем несвежести масла.

Ход работы. В одну пробирку берут 2 капли свежего подсолнечного масла, в 2 – такое же количество несвежего. Во все пробирки добавляют по 10 капель смеси ледяной уксусной кислоты с хлороформом (2:1), по 5 капель 2% раствора иодистого калия и встряхивают. Во все 3 пробирки добавляют по 2 капли 0,5% раствора крахмала. Одна пробирка остается бесцветной (свежее масло), в двух других жидкость окрашивается в синий цвет (несвежее масло). В одну из пробирок, окрашенных в синий цвет, добавляют 0,1 н. раствор гипосульфита по каплям и наблюдают исчезновение синей окраски. Чем больше капель гипосульфита пошло на обесцвечивание, тем выше содержание перекисных соединений в масле. Результаты работы записывают в форме таблицы:

Масло под-солнечное	Окраска жидкости после добавления		
	Иодистого калия	Крахмала	Гипосульфита
Свежее			
Несвежее			

ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ

1. Свиридов, В.В. Неорганический синтез: учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Е.И. Василевская. – Мн.: Універсітэцкае, 2000. – 165 с.
2. Свиридов, В.В. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Е.И. Василевская, Н.В. Логинова. – Мн.: Вышш. шк., 2003. – 96 с.
3. Ключников, Н.Г. Неорганический синтез: учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. / Н.Г. Ключников. – 2-е изд. перераб. – М.: Просвещение, 1988. – 240 с.
4. Леснова, Е.В. Практикум по неорганическому синтезу: учеб. пособие для хим. и хим-технол. техникумов / Е.В. Леснова, О.А. Вишнякова. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Вышш. шк., 1986. – 192 с.
5. Васильева, Н.В. Органический синтез: учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. / Н.В. Васильева, Т.А. Смолина, В.К. Тимофеева [и др.]. – М.: Просвещение, 1986. – 367 с.
6. Кулиев, С.И. Методы очистки химических соединений: метод. пособие / С.И. Кулиев, Н.А. Степанова. – Витебск: Издательство: «ВГУ им. П.М. Машерова», 2001. – 54 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

7. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Вышш. шк., 1981. – 679 с.
8. Степин, Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии: учеб. пособие для вузов / Б.Д. Степин. – М.: Химия, 1999. – 600 с.
9. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ / П.И. Воскресенский. – М.: Химия, 1973. – 720 с.
10. Захаров, Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. справ. изд. / Л.Н. Захаров. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 336 с.
11. Добрынина, В.И. Руководство к практическим занятиям по биологической химии / В.И. Добрынина, Е.А. Свешникова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Медицина, 1967. – 343 с.
12. Нифантьев, Э.Е. Внеклассная работа по химии с использованием хроматографии: кн. для учителя / Э.Е. Нифантьев, М.К. Верзилин, О.С. Котлярова. – М.: Просвещение, 1983. – 143 с.

СПРАВОЧНАЯ

13. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: справ. изд. / Ю.Ю. Лурье. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

14. Лидин, Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Химия, 1978. – 320 с.

15. Справочник химика: в 3-х т. / под ред. Б.П. Никольского. – 3-е изд. испр. – Л.: Химия, 1971. – 2 т. – 1130 с.

16. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп: справ. изд. / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская [и др.]; под ред. В.А. Филова [и др.]. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.

17. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп: справ. изд. / А.Л. Бандман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова [и др.]; под ред. В.А. Филова [и др.]. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.

18. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, Н.И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРЕПАРАТИВНОЙ ХИМИИ	4
1.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	4
1.1.1 Оценка возможности протекания химической реакции в заданном направлении	4
1.1.2 Использование теории окислительно-восстановительных реакций в синтезе	9
1.1.3 Учет кинетических и термодинамических факторов в синтезе химических соединений	16
1.1.4 Особенности реакций получения веществ в водном растворе	20
1.2 РАСЧЕТЫ В СИНТЕЗЕ	24
1.2.1 Расчеты для приготовления растворов	26
1.2.2 Расчет материального баланса синтеза	32
1.3 ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	34
1.3.1 Синтез неорганических веществ	34
1.3.2 Особенности синтеза органических соединений	52
1.4 ЛАБОРАТОРНЫЕ ПРИЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЕЩЕСТВ	58
1.4.1 Физико-химические методы очистки веществ и разделения смесей	58
1.4.2 Химические методы очистки	89
1.4.3 Определение физических констант	95
1.4.4 Способы отделения осадков от жидкой фазы	96
1.4.5 Высушивание веществ	101
ГЛАВА 2. ПРАКТИКУМ ПО СИНТЕЗУ ВЕЩЕСТВ	103
2.1 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	103
2.1.1 Опасные в обращении химические вещества	103
2.1.2 Использование тары и пробок	107
2.1.3 Техника безопасности при проведении лабораторных операций	109
2.1.4 Меры первой помощи при травмах (общие рекомендации)	115
2.2 ОЧИСТКА И СУШКА ПОСУДЫ	115
2.3 ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРИИ СИНТЕЗА	117
2.4 ПЛАНИРОВАНИЕ СИНТЕЗА	118

2.5	МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	121
2.5.1	Эксперимент по правилам техники безопасности	121
2.5.2	Работа со стеклом	131
2.5.3	Приготовление растворов	134
2.5.4	Синтез хлорида аммония	139
2.5.5	Очистка веществ. Перекристаллизация и химическое осаждение	146
2.5.6	Получение простых веществ	150
2.5.7	Примеры получения оксидов	151
2.5.8	Получение гидроксидов	153
2.5.9	Примеры получения солей на основе обменных и окислительно-восстановительных процессов ...	154
2.5.10	Получение газов, работа в атмосфере газов	162
2.5.11	Перегонка как метод очистки и разделения смесей	168
2.5.12	Техника экстракции	172
2.5.13	Примеры получения органических веществ.....	175
2.6	САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА	180
2.6.1	Синтезы по полумикрометоду	180
2.6.2	Получение адсорбентов для хроматографии	183
2.6.3	Примеры заданий для самостоятельной работы с биологическими объектами	185
	ЛИТЕРАТУРА	190

Репозиторий ВГУ