

Спецкурс: «Основы химического синтеза» для внеклассной работы по химии

*Н. А. Степанова, доцент кафедры химии, кандидат биологических наук,
Витебский государственный университет им. П. М. Машерова*

Подготовка школьников к химическим олимпиадам различного уровня включает тренинг по технике химического эксперимента. Опыт показывает, что изучение отдельных операций по технике химического эксперимента имеет смысл только в контексте получения (синтеза) и анализа конкретного вещества.

Химический эксперимент, включающий синтез веществ, в школьном курсе химии отсутствует по причине трудоёмкости и достаточной длительности выполнения работ. Экспериментальные работы по синтезу веществ полезны, так как они позволяют:

- совершенствовать теоретические знания по различным разделам химии;
- использовать умения решения расчётных задач применительно к получению конкретных веществ, что исключает формализм знаний;
- совершенствовать знания и умения по выполнению правил безопасного поведения;
- изучить новые приёмы и виды техники химического эксперимента;
- развивать конструкторские умения при работе с оборудованием;
- соотносить химические явления с теоретической сущностью процессов;
- развить умения чтения инструкций, необходимых во всех видах профессиональной деятельности;
- научиться находить необходимые сведения в справочной литературе;
- научиться понимать тексты задач, тестовых заданий, в которых ис-

пользуется терминология химического эксперимента.

Думаю, что многие учителя сталкивались с проблемой, когда школьники в условиях задач или тестовых заданиях, связанных с химическим экспериментом, не понимают их сути. Приведу пример такой задачи: «Сплав меди и алюминия обработали избытком раствора с массовой долей гидроксида натрия 0,4. При этом получили 0,846 мл (н.у.) газа. Остаток растворили в азотной кислоте, затем раствор выпарили, остаток прокалили до постоянной массы, равной 0,398. Чему равны массы металлов в смеси?» При разборе условия школьники вычленяют процессы химического взаимодействия, растворения, выпаривания, но не понимают, что именно выпаривается, так как в задаче не сказано о процессе фильтрации, не могут разобраться с остатками, о которых идёт речь в задаче. Такое непонимание связано с тем, что в школе проводят лабораторные опыты или решают экспериментальные задачи в основном качественного характера: «докажите, что в пробирке находится...», «проведите превращение вещества по схеме...» и пр. Если же условие экспериментальной задачи содержит задание на получение вещества, то, как правило, оно включает только этап его получения, без дальнейшего выделения его из реакционной массы и последующего разделения.

Помочь школьникам, поступающим в высшие учебные заведения, а также

участвующим в олимпиадах по химии, может выполнение экспериментальных работ по химическому синтезу. Опыт показывает, что для этого не надо получать много веществ, достаточно 4—5 синтезов неорганических и 1—2 — органических веществ. Несложные работы можно найти в литературе [6; 8; 9]. Особенно следует обратить внимание на получение веществ по полумикрометоду [6]. Так как эта литература предназначена для учащихся старшего возраста, при выборе работ учителю необходимо руководствоваться, в первую очередь, безопасностью реактивов и оборудования. При выполнении работ необходимо пользоваться защитными очками или экраном и перчатками.

Форма работы может быть различна: кружок, факультативные занятия, пролонгированный спецкурс в течение года или обобщающий практикум при подготовке к школьным выпускным экзаменам.

На кружке и факультативных занятиях не обязательно системно изучать учебный материал, достаточно проводить синтезы веществ, обращая внимание школьников на различные этапы его получения и лабораторные методы химического эксперимента.

Мы предлагаем также такую внеклассную форму организации учебной деятельности, как спецкурс, который предполагает систематизированную подачу материала, начиная с предсказания возможности проведения реакции, её теоретического анализа, проведения синтеза с использованием различной техники химического эксперимента с грамотным учётом его безопасного проведения и кончая изучением полученных продуктов.

Под понятием «спецкурс» как организационной формы учебной деятельности мы понимаем систему учебных занятий, которая включает лекционный разбор учебного материала, практические занятия по решению качественных и расчётных задач, практические работы по выполнению химического эксперимента, конференцию

(или другое заключительное занятие) по результатам его проведения.

С точки зрения классической методики преподавания химии практическая работа — это форма организации учебной деятельности школьников с выполнением химического эксперимента в течение всего урока. Она подразумевает самостоятельный характер деятельности, служит для закрепления, совершенствования, конкретизации знаний, формирования практических умений.

В системе спецкурса практические занятия по решению качественных и расчётных задач, а также химический эксперимент выполняют соответствующие дидактические функции в зависимости от этапа обучения. На первом этапе — это получение новых знаний. По мере получения опыта в проведении химического эксперимента школьники применяют полученные знания и умения для решения посильных для них задач синтеза веществ. Химический эксперимент выполняется под руководством учителя или самостоятельно, но обязательно в присутствии учителя, в течение одного или нескольких занятий.

В помощь учителям предлагаем программу спецкурса «Основы химического синтеза», которую мы много лет используем для подготовки участников олимпиад на учебной базе кафедры химии ВГУ им. П. М. Машерова. Однако его возможно применять в условиях школы, так как реактивы, посуда и оборудование, используемые в синтезе веществ, доступны и для школьной лаборатории.

Оборудование: стеклянная посуда (пробирки, стаканы и колбы (на 50, 100, 200 мл) — конические, круглодонные, плоскодонные, пипетки, газотводные трубки, колбы Вюрца, стеклянные палочки, делительные воронки, воздушный и водяной холодильник, чашки Петри, стеклянные шпатели, воронки химические, мерная посуда — цилиндры, стаканы, пробирки); фарфоровая посуда (выпарительные чашки,

ступки с пестиком, фарфоровые стаканы, шпатели или ложечки); спиртовка, электрическая плитка, асбестовые сетки, ножницы, соединительные резиновые шланги, штативы — металлический для приборов и штативы с набором пробирок, сушильный шкаф, весы, водяная и песочная бани.

Проблему может составить оборудование для вакуумного фильтрования: колба Бунзена или пробирка для вакуумного фильтрования, фарфоровая воронка Бюхнера, воронка Шотта (со

стеклянным фильтром), водоструйный насос. Однако можно подобрать синтезы веществ без использования данного оборудования. В любом случае, если учитель заинтересован, оборудование приобрести сейчас не составляет труда. При выборе методик необходимо руководствоваться, в первую очередь, правилами техники безопасности. Важно, чтобы школьники смогли поработать полу- и микрометодом, освоить больше лабораторных приёмов химического эксперимента.

Содержание программы

Тема 1. Оценка возможности протекания химических реакций (лекция — 1 ч, практическое занятие по решению задач — 1 ч).

Представления о термодинамических функциях — энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса: сущность и поиск их стандартных значений в справочниках. Определение направления реакции по изменению энергии Гиббса.

Типы задач:

- Возможна ли реакция по уравнению...?
- Определение направления процесса по изменению свободной энергии Гиббса.
- При какой температуре изменится направление процесса?

Демонстрационный эксперимент по технике безопасности. Опыты «Опасность совместного растирания веществ», «Обугливание сахара и бумаги под действием концентрированной серной кислоты» [12].

Тема 2. Изготовление простейших приборов. Работа со стеклом (защитные очки). Сгибание и вытягивание в пламени спиртовки тонких стеклянных трубок. Сверление резиновых пробок. Соединение газоотводных трубок с пробирками. Использование для соединения различных частей прибора и газоотводных трубок различного диаметра резиновых шлангов или пластиковых шлангов от приборов для переливания крови. Изготовление приборов для на-

полнения мыльных пузырей водородом, очищенным от примесей хлористого водорода и взрыва гремучего газа в мыльных пузырях [12].

Тема 3. Оценка возможности протекания окислительно-восстановительных реакций (лекция — 1 ч, практическое занятие по решению задач — 1 ч).

Понятие о стандартных электродных потенциалах. Таблица стандартных электродных потенциалов. Реальные потенциалы. Зависимость величины электродного потенциала от концентрации ионов в растворе, pH, температуры, комплексообразования. ЭДС реакции и направление окислительно-восстановительных реакций.

Типы задач:

- проверка осуществимости окислительно-восстановительных превращений в условиях близких к стандартным;
- подбор системы окислителя и восстановителя для осуществления заданного превращения какого-либо вещества;
- определение возможности реакции и возможных продуктов превращения веществ, окислительно-восстановительные свойства которых не заданы;
- определение направлений реакций в условиях, заметно отличающихся от стандартных.

Демонстрационный эксперимент или лабораторные опыты на основе окислительно-восстановительных свойств соединений марганца или хрома.

Тема 4. Приготовление растворов (практическое занятие по расчётам — 1 ч, практическая работа — 1 ч).

Расчёты для приготовления растворов с определённой массовой долей или концентрацией из кристаллических веществ, в том числе из кристаллогидратов, из концентрированных растворов кислот. Знакомство со справочными таблицами по работе с реактивами, справочными таблицами «Плотность — концентрация растворов». Меры безопасности при работе с концентрированными кислотами (только демонстрационно). Техника работы с твёрдыми и жидкими веществами. Изготовление тарной лодочки. Техника измерения плотности растворов. Приготовление растворов с проверкой точности по измерению плотности.

Тема 5. Расчёт материального баланса синтеза (практическое занятие по расчётам — 1 ч).

Расчёт мольных соотношений реагентов по методике и по заданию. Расчёт загрузки веществ. Определение массы вещества, оставшегося в растворе, с использованием коэффициента растворимости и распределения при экстракции. Расчёт массовой доли выхода продукта по отношению к теоретически рассчитанному.

Тема 6. Техника проведения синтеза веществ (лекция — 1 ч). Теоретическое моделирование синтеза. *Этапы синтеза:* подготовка исходных реагентов, проведение реакции (реакций), выделение целевого вещества из реакционной массы (раствора), отделение целевого продукта от реакционной массы, очистка, сушка, определение констант и качественный анализ. Подготовка к проведению синтеза хлорида аммония. Расчёт и предварительное оформление рабочего журнала (этапы хода работы, ТБ).

Тема 7. Синтез хлорида аммония (практическое занятие: практическая работа — 1 ч).

Операции: нейтрализация и контроль её результатов по определению pH раствора, упаривание, охлаждение, фильтрование, сушка, качественный ана-

лиз. Расчёт массовой доли выхода по кристаллическому продукту и полного выхода с учётом растворённого хлорида аммония в фильтрате. Окончательное оформление в журнале (наблюдаемые явления, объяснения их и условий различных операций).

Тема 8. Очистка веществ перекристаллизацией (лекция — 1 ч, практическое занятие: решение задач — 1 ч, практическая работа — 1 ч).

Сущность метода. Политермическая и изотермическая перекристаллизация. Подбор растворителя. Приготовление насыщенных растворов. Техника перекристаллизации из воды и органического растворителя.

Типы задач:

- найти объём растворителя, требуемого для перекристаллизации определённой навески вещества;
- определить навеску загрязнённого вещества для получения заданной массы очищаемого препарата;
- рассчитать потери вещества при перекристаллизации;
- рассчитать массу кристаллогидрата, выделившегося из насыщенного раствора.

Практическая работа: перекристаллизация вещества (например, поваренной соли, кристаллической соды, медного купороса).

Тема 9. Синтезы веществ в водном растворе (по выбору от 4 до 10 ч). Освоение техники химического эксперимента на основе синтеза веществ.

Тема 10. Синтезы с участием газов (практическая работа по выбору 2—4 ч).

Получение, собирание, очистка, сушка газов. Работа в атмосфере газов. Посуда, оборудование, техника эксперимента.

Получение водорода, углекислого газа, хлора (по желанию учителя и если хорошие условия по технике безопасности), хлористого водорода.

Примеры синтезов с участием газов. Получение хлората калия, соли Мора, карбоната марганца(II).

Тема 11. Получение реактивов (соединений алюминия, меди, цинка, серебра, железа и др.) для школьного химического эксперимента из промыш-

ленных и бытовых отходов (практическая работа — 2 ч).

Практические умения по технике химического эксперимента

В процессе выполнения синтезов школьники учатся находить сведения по токсичности и пожароопасности используемых и синтезируемых веществ, соблюдать необходимые правила безопасной работы с реактивами, а также осваивают лабораторные приёмы техники химического эксперимента.

Работа с твёрдыми веществами.

Операции: измельчение, высушивание, просеивание, смешивание. Если необходимо — возгонка, термическое разложение, определение температуры плавления.

Работа с жидкими веществами и растворами.

Операции: дозирование, перемешивание, смешивание, разбавление и концентрирование растворов, перегонка, разделение, очистка различными способами, кристаллизация, определение температуры кипения.

Работа с газообразными веществами.

Операции: получение, собирание, хранение газов, освобождение от них сосудов, создание вакуума, очистка от примесей, проведение операций в их атмосфере.

Метрологические операции.

Измерение массы, объёма, плотности растворов, давления, температуры систем, температуры плавления, кипения веществ.

Содержание освоения некоторых приёмов работы

Перемешивание реакционной смеси с применением различного типа механических мешалок, встряхиванием и другими способами.

Нагревание, упаривание.

Факторы, которые необходимо учитывать при упаривании: возможность окисления на воздухе, летучесть веществ, термическая нестойкость, спо-

собность к гидролизу. Особенности упаривания веществ, образующих кристаллогидраты.

Нагревание на водяной, воздушной, песочной банях. Использование соответствующей химической посуды. Упаривание в атмосфере индифферентного газа (CO_2).

Охлаждение, вымораживание.

Охлаждающие смеси. Зависимость величины кристаллов и степени их чистоты от скорости охлаждения. Применение холодильников разного типа: воздушных, водяных в обратном и нисходящем режиме. Приготовление охлаждающих смесей.

Высаливание как способ выделения веществ из растворов.

Различные механизмы высаливания. Требования, предъявляемые к высаливателям. Применение для высаливания: а) жидкостей; б) газов; в) кристаллических веществ.

Экстракция как метод разделения и очистки веществ.

Закон распределения Нернста. Требования, предъявляемые к экстрагирующим растворителям. Кратность экстракции. Объём используемого экстрагента. Экстракция жидких и твёрдых веществ.

Экстракция природных соединений из растений. Работа с делительной воронкой. Отделение экстракта. Промывание экстракта, его сушка. Отделение от растворителя (отгонкой, упариванием).

Типы задач:

- определение кратности экстракции;
- определение потери вещества при экстракции.

Хроматография как метод очистки и выделения веществ из реакционной массы. Адсорбенты, носители. Хроматография бумажная и тонкослойная на незакреплённом и закреплённом слое.

Перегонка как метод очистки и выделения вещества из реакционной массы. Выбор методов перегонки. Построение

фазовых диаграмм для определения состава разгоняемой жидкости, конденсата, температуры кипения смеси жидких веществ. Перегонка при атмосферном давлении (простая перегонка), ректификация. Перегонка с водяным паром.

Отделение осадков от жидкой фазы.

1. *Фильтрование.* Определение способа фильтрования для конкретного синтеза. Выбор оборудования для соответствующего способа фильтрования. Типы фильтрования: а) при атмосферном давлении на химической воронке; б) горячее фильтрование; в) при пониженном давлении.

Оборудование: воронки Бюхнера, воронки Шотта со стеклянным фильтром, воронки с гвоздиком для фильтрования малых количеств осадка, колбы Бунзена, водоструйного насоса.

2. *Центрифугирование (если есть оборудование) макро- и микрометодом.*

3. *Декантация.*

Способы повышения степени чистоты осадков.

Подбор реактивов для промывания веществ, склонных к окислению, гидролизу, с неодинаковой растворимостью при разных температурах.

Промывание на фильтре, в реакционном сосуде при центрифугировании и декантации. Отжимание осадка на фильтре.

Высушивание веществ.

Наиболее употребительные осушители. Особенности сушки кристаллогидратов. Сушка *твёрдых* веществ на воздухе, в эксикаторах над осушителями, в термостатах, сушильных шкафах. Расчёт оптимальной температуры сушки веществ (на основе термодинамических закономерностей).

Высушивание газов. Посуда для сушки газов (склянка Тищенко, U-образные трубки). Сборка осушительной линии для газов. Сушка *жидкостей*.

Очистка веществ (кроме указанных выше представлены способы, доступные для проведения в школьной практике).

Классификация веществ по чистоте.

Физические, физико-химические, химические способы очистки веществ.

Перекристаллизация: изотермическая, политермическая. Растворители, их физические свойства, особенности (токсичность, воспламеняемость, взрывоопасность). *(Для безопасного проведения эксперимента лучше применять в качестве растворителя воду.)*

Сублимация (возгонка).

Очистка (и разделение) веществ на основе различия: а) электродных потенциалов металлов (очистка водных растворов солей порошкообразными металлами); б) растворимости исходных веществ и продуктов реакции (очистка водных растворов солей сульфидами или гидроксидами); в) констант нестойкости комплексов; г) констант кислотности.

Выбор способа очистки.

В качестве учебного синтеза удобно использовать синтез хлорида аммония. При получении этого вещества используются все этапы синтеза и многие, необходимые для дальнейших работ по синтезу, операции. Занятие по синтезу хлорида аммония удобно провести в два приёма. Сначала на предварительном занятии выяснить со школьниками теоретические основы синтеза, определить концентрации исходных реагентов, обсудить и изучить теоретические основы предстоящих операций, произвести расчёт и заполнить журнал. На следующем — выполнить синтез.

Содержание первого занятия.

1. *Вопросы для обсуждения.* Класс соединений, к которому относится хлорид аммония. Характер химических связей в молекуле. Определение по справочнику физических свойств хлорида аммония. Изучение его химических свойств: взаимодействие со щелочами, отношение к нагреванию.

Демонстрационный опыт «Дым без огня»: стеклянные палочки опустить по одной в растворы соляной кислоты и аммиака, соединить их. Наблюдать образование дыма.

Выводы: при взаимодействии концентрированных растворов хлороводо-

родной кислоты и аммиака образуется хлорид аммония в виде дыма, что говорит об образовании системы «газ — твёрдое вещество». Хлорид аммония получается в виде маленьких кристаллов, взвешенных в воздухе. (При этом, кстати, можно обсудить дисперсные системы. Школьники часто не различают понятия «пар» и «дым».) Этот факт необходимо учесть при синтезе вещества. Хлорид аммония — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимо в воде, коэффициент растворимости — 26 г на 100 г воды, что следует учитывать при промывании вещества. Хлорид аммония взаимодействует со щелочами, при нагревании разлагается, что следует учесть при его сушке.

2. Измерение плотности исходных реагентов для определения их концентрации и массовой доли (с концентрированными растворами работает только учитель). Для этого необходимо:

- в справочнике найти данные продажных реактивов. Так, плотность продажного раствора аммиака составляет $\leq 0,898 \text{ г/см}^3$;
- подобрать в наборе соответствующий ареометр и опустить его в цилиндр с реактивом по стенке, немного его наклонив, 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, затем ополоснуть его под краном, высушить ветошью и вернуть в набор, реактив слить в склянку для хранения. Если ареометр «утонул», закрыть отверстие цилиндра стеклянной пластинкой, оставив небольшое отверстие, через которое слить реактив в склянку и из-

влекать ареометр (в перчатках), вымыть его. Если измерялась плотность концентрированных кислот, то в цилиндр после слива реактива можно затем налить воды, слить её и извлечь ареометр. Необходимо учесть, что дальнейшее измерение плотности в данном цилиндре проводить нельзя, так как он будет влажным, что изменит концентрацию измеряемого реактива;

- по справочнику найти соответствующие значения массовой доли и концентрации растворённых веществ.

3. Расчёт синтеза. Для расчёта необходимо изучить прописи (методику) получения вещества.

Пропись получения хлорида аммония: в стакан помещают раствор аммиака, отвечающий количеству аммиака 0,11 моль, охлаждают в кристаллизаторе на водноледовой бане и осторожно, по порциям, добавляют рассчитанный объём раствора соляной кислоты в количестве 0,1 моль. Реакционную смесь при этом постоянно перемешивают круговыми движениями руки. Нужно избегать сильного выделения «дыма». После 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 упаривают до появления плёнки на поверхности раствора. После охлаждения осадок отсасывают при пониженном давлении, отжимают и высушивают при $40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$. В ходе сушки определяют потери вещества в фильтрате по его объёму и данным по растворимости NH_4Cl .

Для обучения удобно пользоваться следующим алгоритмом расчёта синтеза (табл. 1).

Таблица 1. Алгоритм проведения расчётов синтеза

Название этапа	Выполнение алгоритма
1	2
1. Определение стехиометрических соотношений реагентов	$A + 2B > AB_2$ См. коэффициенты, которые обозначают мольные соотношения

1	2
2. Определение вещества, рекомендуемого методикой синтеза	В большинстве случаев расчёты строятся на основе формул: $n = m/M$; $W(p.v.) = m(p.v.)/m(p-ра)$; $\rho(p-ра) = m(p-ра)/V(p-ра)$; $C(p.v.) = n(p.v.)/V(p-ра)$
3. Определение избытка реагентов	Сравнить соотношения молей по методике с данными стехиометрических соотношений (по уравнению реакции). Рассчитать избыток
4. Расчёт количеств вещества по заданию с учётом методики получения вещества	Внести изменение в количество веществ по заданию с учётом выявленного избытка
5. Расчёт загрузки	Привести количества веществ в удобные для измерения значения (массу, объём)

Допустим, необходимо синтезировать 5 г хлорида аммония. Расчёт провести по алгоритму (табл. 1).

1. Составить уравнение реакции:
 $NH_3 + HCl = NH_4Cl$.

2. По заданию необходимо получить:
 $n(NH_4Cl) = 5/53,5 = 0,093$ моль.

3. Стехиометрические соотношения:
 $n(HCl) : n(NH_3) : n(NH_4Cl) = 1 : 1 : 1$.

4. По методике: $n(NH_3) : n(HCl) = 0,11 : 0,1 = 1,1 : 1$, следовательно, аммиак в избытке.

5. Определить загрузку HCl:

$$n(HCl) = n(NH_4Cl) = 0,093 \text{ моль};$$

$$m(HCl) = 0,093 \cdot 36,5 = 3,4 \text{ (г)};$$

$$m(p-ра HCl) = 3,4/0,32 = 10,6 \text{ г};$$

$$V(p-ра HCl) = 10,6/1,163 = 9,1 \text{ (мл)}.$$

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. Определить загрузку раствора аммиака с учётом его избытка:

$$n(NH_3) = 1,1 \cdot n(HCl) = 1,1 \cdot 0,093 = 0,1 \text{ (моль)}$$

$$m(NH_3) = 17 \cdot 0,1 = 1,7 \text{ (г)};$$

$$m(p-ра NH_3) = 1,7/0,25 = 6,8 \text{ (г)},$$

$$V(p-ра NH_3) = 6,8/0,886 \approx 7,7 \text{ (мл)}.$$

Массовая доля аммиака в растворе определяется по справочнику на основании определения плотности имеющегося в лаборатории раствора, в данном случае плотность раствора равна 0,886 г/мл.

Примечание. Определение мольного соотношения по методике необходимо, чтобы понять, какое вещество берётся в избытке. Школьни-

кам следует объяснить, что прописи составлены на основе многократного получения данного вещества, с учётом 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.

4. *Этапы синтеза веществ в водном растворе:*

- подготовка исходных реагентов и оборудования;
- проведение реакции;
- выделение вещества из реакционной массы;
- отделение полученного вещества от реакционной массы;
- очистка и сушка вещества;
- идентификация.

Этапы синтеза учащиеся должны научиться выделять при чтении прописи и понимать при выполнении последующих синтезов. Тренировать в этом можно и теоретически — при работе с прописями.

Содержание второго занятия — выполнение синтеза.

Реактивы: концентрированная соляная кислота и 25%-ный раствор аммиака.

Техника безопасности. Соляная кислота и раствор аммиака — летучие соединения, раздражающие дыхательные пути, обладающие ожоговым действием. Поэтому измерять ареометром концентрированные вещества следует учителю. Школьники могут обрабатывать это умение с растворами безопасных

солей. Сливание исходных реагентов тоже выполняет учитель демонстрационно под тягой. Школьникам можно проводить первый этап синтеза только с разбавленными веществами, но тоже под тягой. В этом случае необходимо учесть, что продукт — раствор хлорида аммония — будет очень разбавленным, что потребует много времени на упаривание. Упаривание можно проводить школьникам на рабочем столе, не наклоняясь над раствором.

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 фильтрования при пониженном давлении (или обычный прибор для фильтрования на химической воронке), фильтровальная бумага, ножницы.

Последовательность действий представлена в таблице 2.

Примечание. Если нет оборудования для фильтрования при пониженном давлении, проводят обычное фильтрование при атмосферном давлении со стандартным оборудованием: химическая коническая воронка, закреплённая в штативе, фильтр конический, который не доходит до краёв воронки на 5 мм и смачивается несколькими каплями воды, суспензию из стакана переносят по стеклянной палочке на фильтр. Если нет сушильного шкафа, сушку можно провести, установив

чашку с осадком в штативе над заранее нагретой электрической плиткой.

Пока вещество сушится, проводится расчёт материального баланса и определяется выход по кристаллическому хлориду аммония и полный выход. Полный выход будет складываться из массы кристаллического хлорида аммония и той его массы, которая осталась в фильтрате. Замеряют объём маточного раствора (раствор после отделения осадка хлорида аммония). Допустим, что объём получился 3 мл. Обсуждается вопрос, как определить его массу. Ведь измерить плотность, имея такой маленький объём, ареометром невозможно. Выясняется, что фильтрат — раствор насыщенный, так как из него выкристаллизовался осадок. (*Насыщенный раствор — это раствор, находящийся в равновесии со своим осадком.*) Он характеризуется константой, коэффициентом растворимости (K_s).

По справочнику коэффициент растворимости хлорида аммония 26 г на 100 г воды.

$$w = K_s / (K_s + 100);$$

$$w = 26 / (100 + 26) = 0,21;$$

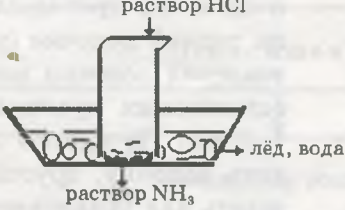
по массовой доле находим в справочнике плотность, она равна 0,93 г/мл.

Масса раствора хлорида аммония: 0,93 г/мл · 3 мл = 2,79 г.

Масса хлорида аммония, оставшегося в растворе:

$$2,79 \cdot 0,21 \text{ (по справочнику плотности)} = 0,58 \text{ (г)}.$$

Таблица 2. Пример составления отчёта

Этапы синтеза	Операции и особенности их проведения	Техника безопасности	Наблюдения, объяснения
1	2	3	4
Подготовка реактивов	Отмеривание растворов	Работать под тягой!	
Синтез вещества	1. Нейтрализация: раствор HCl  раствор NH ₃ Для уменьшения потерь интенсивно помешивать, охлаждать.	Работать под тягой!	Выделяется много белого дыма, так как хлорид аммония — кристаллическое вещество, система: Г—Т (газ — твёрдое вещество)

1	2	3	4
	2. Проверка pH полученного раствора. Пробу берём стеклянной палочкой, каплю наносим на универсальную индикаторную бумагу. Доводим pH до ≈ 8 . Добавляем по каплям раствор NH_3 . После 2—3-х капель берём пробу pH		Окраска индикатора красного цвета, следовательно, среда кислая. По шкале проверяем pH. Окраска светло-зелёного цвета
Выделение NH_4Cl из раствора	Метод кристаллизации: а) упаривание реакционной массы. Нагреваем раствор на асбестовой сетке на электроплитке. Если появляются кристаллы на стенках выпарительной чашки, осторожно покачиваем её, смывая кристаллы со стенок чашки; б) охлаждение. Чашку охлаждаем сначала на воздухе, потом на ледяной бане	Не наклоняться над выпарительной чашкой	Появляются отдельные «звёздочки», они объединяются в плёнку на поверхности раствора. Уменьшается растворимость целевого продукта. Масса густеет, образуются белые кристаллы. Раствор над осадком — насыщенный
Отделение осадка	Проводим фильтрацию на приборе для фильтрации при пониженном давлении. Переносим содержимое выпарительной чашки на фильтр. Осадок отжимаем стеклянной пробкой	Проверить целостность посуды. Колбу Бунзена обернуть ветошью	На воронке Бюхнера остаётся осадок. Водой не смываем, так как вещество хорошо растворимо в воде
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 при повышенной температуре
Определение выхода	1. Измерение объёма фильтрата. 2. Взвешивание сухого продукта синтеза на тарной лодочке		

Массовая доля выхода хлорида аммония по полученному препарату рассчитывается по формуле: $w(\text{вых. NH}_4\text{Cl}) = m(\text{NH}_4\text{Cl})/5$, где $m(\text{NH}_4\text{Cl})$ — масса вещества, полученного кристаллизацией из реакционной массы после сушки, а 5 г — масса вещества по заданию. Общая массовая доля выхода хлорида аммония рассчитывается по формуле:

$$w(\text{вых. NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl}) (\text{кристал.}) + m(\text{NH}_4\text{Cl}) (\text{раствор.})}{5},$$

где $m(\text{NH}_4\text{Cl})$ (кристал.) — масса кристаллического хлорида аммония, полу-

ченного при кристаллизации раствора, $m(\text{NH}_4\text{Cl})$ (раствор.) — масса вещества в фильтрате.

Взвешивание полученного препарата и сдача его преподавателю производится на тарной лодочке (рис. 1). Для приготовления лодочки необходимо взять два одинаковых кусочка бумаги размером 1·8 см. Из одного листочка приготовить лодочку, другой листочек использовать для уравнивания весов. Для изготовления лодочки бумагу перегнуть внутрь по линиям 1, 2, 4, а по

линии 3 отогнуть назад — образуются бортики высотой 1 см. Далее по линиям 5, 6 согнуть уголки и завернуть их за бортик В, бортик Г загнуть за борт В.

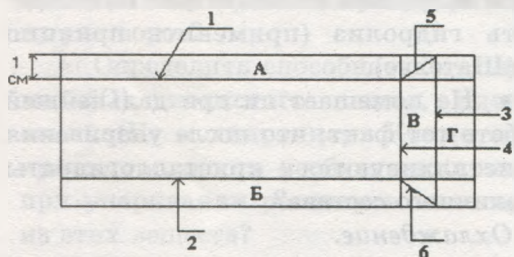


Рис 1. Последовательность изготовления тарной лодочки

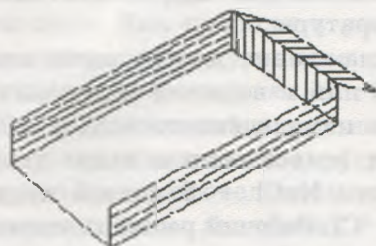


Рис 2. Тарная лодочка в готовом виде

Справочный материал по приёмам химического эксперимента, используемым в синтезе хлорида аммония

Выделение веществ из 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. Показанные на рисунке 3 приёмы выделения веществ из растворов относятся к числу наиболее применяемых. Методы А, Б, В, Г, Е — физические: их суть сводится к созданию пересыщенных растворов. В основе метода Ж лежат химические реакции.

Выделение из растворов твёрдой фазы называют кристаллизацией. Из растворов может выделяться также жидкая фаза. Для краткости и твёрдые, и жидкие выделяемые вещества в дальнейшем называются осадками.



Рис. 3. Методы и приёмы выделения вещества из растворов

Упаривание.

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 кипячении с последующей конденсацией паров в приёмнике (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 водяные или воздушные бани или работать на асбестовых сетках: жидкость не должна кипеть;
- никогда не упаривать досуха, так как все примеси останутся на кристаллах;
- обычно удаление растворителя ведут до появления тонкой плёнки 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 её изредка помешивают осторожным покачиванием сосуда, одновременно снимая накипь на стенках.

При упаривании возможны осложнения. Их заранее следует предвидеть и принять соответствующие меры. Химику-синтетику следует подумать:

- Не будет ли выделяемое вещество окисляться на воздухе в ходе упаривания? Если будет, то упаривание следует проводить в атмосфере индифферентного газа (например, CO_2 , или другого).
- Как будут себя вести растворы летучих веществ?
- Возможно ли термическое разложение вещества при упаривании? Помните, что t° разложения, указанная в

справочнике, является ориентировочной; разложение в меньшей степени происходит при гораздо более низкой t° .

- Существует ли опасность гидролиза выделяемого вещества? Как подавить гидролиз (применить принцип Ле-Шателье).

- Не помешает ли при дальнейшей работе тот факт, что после упаривания кристаллизуются кристаллогидраты различного состава?

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 водяных и ледовых банях (смесь измельчённого 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. Охлаждение не должно быть слишком резким: при быстрой смене температур выпадает загрязнённый мелкокристаллический осадок.

Задание. Выяснить по справочным данным результативность этого приёма для солей $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ и KI .

Способы повышения чистоты осадков, выделяемых из растворов.

Окклюзия — механический захват примесей вместе с маточным раствором. Уменьшить окклюзию можно отжиманием твёрдых осадков (при вакуумном фильтровании). Для отжимания можно использовать стеклянные пробки от склянок с плоской поверхностью (или специально сделанные из стеклянных палочек «отжималки» для фильтрования «на гвоздике» небольшого количества осадка). Для этого конец стеклянной палочки расплавляют и прижимают к термостойкой поверхности.

Для лучшей очистки используется промывание осадка.

Тренировочные задания:

- Как следует проводить упаривание растворов солей Fe^{2+} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} ? Почему?

• Какие осложнения возникают при упаривании раствора I_2 , органических веществ?

• Какие свойства NH_4Cl и $KHCO_3$ необходимо учитывать при упаривании их растворов?

• Определить способность сульфата меди(II), иодистого калия, ацетата свинца(II) к гидролизу. Какие меры предосторожности необходимо принять при упаривании растворов некоторых из этих веществ?

• Известно, что карбонат натрия даёт следующие кристаллогидраты: $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Выше $32^\circ C$ кристаллогидрат переходит в безводную соль. Как проводить упаривание раствора для получения моногидрата (существует в пределах $10-32^\circ C$)?

• Какие недостатки и ограничения метода упаривания можно устранить (или уменьшить) проведением процесса при пониженном давлении?

Фильтрование — самый распространённый способ отделения твёрдых осадков (для жидких осадков не применим).

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

По технике выполнения различают следующие разновидности обычного фильтрования:

• фильтрование на химической воронке при атмосферном давлении;

• горячее фильтрование;

• фильтрование при пониженном давлении 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 идёт фильтрование. Для мелких частиц применяют мембраны, центрифуги, либо перед

фильтрованием прибегают к коагуляции — укрупнению частиц.

Для фильтрования на химической воронке при атмосферном давлении применяют бумажные фильтры и гладкие стеклянные воронки с длинным узким концом [1]. 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, а по близкой к ней параллельной линии. Уголок складки в верхней части фильтра у тройного слоя отрезают для более плотного его прилегания к воронке и устранения проскока пузырьков воздуха вдоль складки. При вкладывании фильтра в воронку его крепко прижимают к ней указательным пальцем, смачивают чистой водой и осторожно придавливают пальцами к воронке так, чтобы не образовались воздушные карманы. Во время фильтрования трубка воронки должна оставаться заполненной фильтратом, так как столбик фильтрата создаёт некоторое разрежение, что облегчает фильтрование. Края фильтра должны быть на 5—10 мм ниже кромки воронки, а осадок не должен заполнять фильтр более чем на $1/3$ его высоты, так как тонкий слой осадка обладает способностью подниматься по стенкам фильтра. При фильтровании воронку наполняют только на $3/4$ объёма фильтра, при этом кончик трубки должен касаться внутренней стенки сосуда, в котором собирается фильтрат, чтобы предотвратить его разбрызгивание. Воронку вставляют в кольцо штатива Бунзена. Можно изготовить стационарный прибор.

Если для последующих операций нужен фильтрат, а не осадок, для ускорения фильтрации 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, сливают жидкость по палочке на фильтр. Стекланную палочку 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, либо в дно, либо 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. Если требуется замерить объём фильтрата (насыщенного раствора), то промывание проводят после измерения его объёма.

Фильтрование при пониженном давлении. Для фильтрования применяется воронка Бюхнера, колба Бунзена, водоструйный насос (или насос Комовского). 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) внутри отпечатавшейся линии. Уложенные кружки фильтровальной бумаги не должны находить на стенку воронки, их располагают на

1 мм от неё. Затем воронку соединяют с колбой Бунзена, полученный прибор подсоединяют к водоструйному насосу с помощью 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, если из-за различия давления колба разрушится. 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.

Стекланные фильтры (воронки Шотта) используются для фильтрования химически агрессивных веществ, взаимодействующих с материалом целлюлозных фильтров. Они подключаются таким же способом и используются для фильтрования агрессивных жидкостей. Стекланные фильтры применяют только для фильтрования под вакуумом. После работы их 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. 4). Для этого в стекланную коническую воронку (1) вставляется стекланный гвоздик (2), на головку которого накладывается маленький кружочек фильтра по её размеру. Воронку

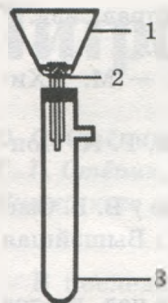


Рис. 4.
Воронка с
«гвоздиком»

с помощью резиновой пробки соединяют с колбой Бунзена или воронкой для отсасывания (3). После фильтрования гвоздик приподнимается, и фильтр с осадком хорошо отсоединяется от стеклянного гвоздика.

Промывание осадка на фильтре ведут небольшими порциями про-

мывной жидкости, наливая её столько, чтобы она полностью покрыла осадок. Новую порцию промывной жидкости не добавляют, пока полностью не будет отфильтрована предыдущая. Далее проводят отжимание осадка.

Горячее фильтрование применяется в том случае, если кристаллизация вещества начинается на фильтре. Для этого применяются различные способы нагревания воронок. Её можно нагреть в сушильном шкафу и быстро отфильтровать. В другом случае используют специальное оборудование. Существует также способ фильтрования при нагревании воронки, опущенной в химический стакан с растворителем (водой), его парами.

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 учётом возможности получения продуктов с меньшим содержанием кристаллизационной воды либо полного обезвоживания вещества. Практически вещества сушат при температуре на 30 °С ниже указанных процессов. В сушильном шкафу используют чашки Петри или фарфоровые чашки. Чтобы не образовалась корка, вещество перемешивают стеклянной палочкой, одновременно определяя степень влажности. Влажное вещество прилипает к стеклу, сухое вещество вследствие сыпучести не остаётся на палочке. Не следует использовать бумагу, так как вещество (соль) может образовывать с ней неотделимую корку.

В случае возможного окисления продуктов или других осложнениях при нагревании используют сушку *между листочками фильтровальной бумаги*. Вещество помещают между двумя листочками и меняют внешние листы бумаги, отжимая до тех пор, пока на них не будет видно следов влаги.

Ещё один способ сушки — *применение веществ, связывающих воду*, например органических растворителей, таких как этиловый спирт, ацетон.

При сушке в атмосфере, например, углекислого газа его пропускают через стеклянную трубку, в которой помещают вещество в свёрнутом фильтре. Трубку закрепляют в штативе и помещают над электрической плиткой. Кроме того что газ оберегает вещество от действия кислорода, он ещё играет роль носителя паров влаги, что обеспечивает более высокую скорость сушки. После определения сухой стеклянной палочкой степени готовности (сухое вещество не задерживается на стеклянной палочке), его изымают из трубки.

Литература для спецкурса

1. Стёпин, Б. Д. Техника лабораторного эксперимента в химии : учеб. пособие для вузов / Б. Д. Стёпин. — М. : — Химия, 1999.
2. Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. — М. : Химия, 1973.
3. Верховский, В. Н. Техника химического эксперимента : пособие для учителей / В. Н. Верховский, А. Д. Смирнов. — 7-е изд. перераб. — М. : Просвещение, 1975.

4. *Захаров, Л. Н.* Техника безопасности в химических лабораториях : справ. изд. / Л. Н. Захаров. — 2-е изд. перераб. и доп. — Л. : Химия, 1991. — 336 с.
5. *Семёнов, А. С.* Безопасность труда в кабинете химии / А. С. Семёнов. — М. : Химия, 1980. — 50 с.
6. *Свиридов, В. В.* Неорганический синтез : учеб. пособие / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, Е. И. Василевская. — Минск : Універсітэцкае, 2000. — 165 с.
7. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии : учеб. пособие / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, Е. И. Василевская, Н. В. Логинова. — Минск : Вышэйшая школа, 2003. — 96 с.
8. *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.
9. *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. : Высшая школа, 1986. — 192 с.
10. *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.
11. *Кулиев, С. И.* Методы очистки химических соединений : методическое пособие / С. И. Кулиев, Н. А. Степанова. — Витебск : Издательство ВГУ им. П. М. Машерова, 2001. — 54 с.
12. *Степанова, Н. А.* Целевые образовательные программы как средство повышения специально-методической культуры учителя химии // *Хімія: праблемы выкладання.* — 2004. — № 4 (46). — С. 56—64; № 5 (47). — С. 59—62.
13. *Колодяжная, С. Н.* К проблеме самообеспечения химического эксперимента / С. Н. Колодяжная, О. А. Ковалёва, И. А. Торбенко // *Химия в школе.* — 1997. — № 4. — С. 56—60.

Справочная литература

14. *Лурье, Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии : справ. изд. / Ю. Ю. Лурье. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1989. — 448 с.
15. *Лидин, Р. А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. — М. : Химия, 1978. — 320 с.
16. Справочник химика : в 3 т. / под ред. Б. П. Никольского. — 3-е изд., испр. — Л. : Химия, 1971. — 2 т. — 1130 с.
17. 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.
18. 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.
19. *Карякин, Ю. В.* Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, Н. И. Ангелов. — М. : Химия, 1974. — 408 с.